



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO COM HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

VICTOR HUGO SOMBRA LIMA

**ANÁLISE COMPARATIVA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) COM
POTENCIAL APLICABILIDADE EM COPROCESSAMENTO**

FORTALEZA

2025

VICTOR HUGO SOMBRA LIMA

ANÁLISE COMPARATIVA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) COM
POTENCIAL APLICABILIDADE EM COPROCESSAMENTO

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof.^a Dr.^a Ruth Maria Bonfim Vidal.

Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L711a Lima, Victor Hugo Sombra.

Análise comparativa de resíduos sólidos urbanos (RSU) com potencial aplicabilidade em coprocessamento / Victor Hugo Sombra Lima. – 2025.

50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

Coorientação: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

1. Coprocessamento. 2. Ambiental. 3. Aproveitamento. I. Título.

CDD 540

VICTOR HUGO SOMBRA LIMA

ANÁLISE COMPARATIVA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) COM
POTENCIAL APLICABILIDADE EM COPROCESSAMENTO

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Prof.^a Dr.^a Idalina Maria Moreira de Carvalho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Neste trabalho, dedico aos meus amados pais,
Berg e Cristiane, que com trabalho árduo me
fizeram descansar na sombra até no nome.

AGRADECIMENTOS

A Deus

Aos meus pais, e família.

Aos meus amigos do suco de zap (Samuel, Mário, Leticia, Kayanne, Daniel, João Victor, Gustavo, Henrique, Carlos e Bruno) pelo apoio, piadas, estudos e momentos maravilhosos.

A professora Ruth Maria Bonfim Vidal e ao doutor Ari Clecius Alves de Lima pela excelente orientação.

Aos trabalhadores e técnicos dos blocos, os quais sempre se esforçaram para ajudar de alguma forma os estudantes, seja na limpeza ou disponibilizando uma sala para estudos.

Ao NUTEC pela disponibilização do laboratório e equipamento que contribuíram na execução deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE) que tornaram o ambiente mais leve e de alguma forma contribuíram.

A Profª. Idalina pelas conversas e pela orientação na bolsa de IC.

À Instituição FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao laboratório de bioniogênica (LABIO) e aos alunos: Wellinson, Geângela, Mayara, Alexandre, Gabriel, Wallyson, Vitor Mineiro, Vitor leite, Hermerson, Weleson, Marquinhos e todos os outros integrantes que me auxiliaram em algum momento científico ou não.

A todos os frequentadores do PET Química.

Aos meus amigos do vôlei e dos tempos de escola (Caio, Gabriel, Maciel, Ismael, Isaac, Jorge, João Lucas, Bia, Rita) pelas brincadeiras e pelo apoio fora dos muros da universidade.

Aos professores: Edilberto, Norberto, Gracinha, Alcineia, Eduardo, Luizinho, Cesar Ivan, Francisco Dias, pelos ensinamentos valorosos durante o curso.

“O sol de hoje, não é o mesmo de amanhã.”
(Heráclito, o obscuro).

RESUMO

Visando as mudanças acerca da produção de energia, e seus impactos no cenário ambiental global, por meio de desenvolvimento de inovações tecnológicas, a utilização de resíduos no coprocessamento contribuí com a diminuição da disposição final inadequadas. Nesse sentido, a análise por meio de poder calorífico tem-se mostrado uma atividade confiável, segura e alternativa para o aproveitamento energético, já sendo adotada pela maioria dos países do leste europeus, Japão e Estados Unidos, em menor escala. Dessa forma, ressalta-se que qualquer empreendimento nesse ramo deverá considerar uma combinação de melhorias nas suas atitudes nos âmbitos tecnológico, econômico, ambiental e social, para a mitigação de possíveis entraves no futuro, almejando a aplicação do mesmo na sociedade. Assim, este trabalho tem como objetivo verificar se os ensaios realizados no laboratórios estão em conformidade com a ISO 17025, por meio de ensaios de poder calorífico. Portanto, utilizou-se os procedimentos recomendados no manual disponível pelo laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE), e os guias GUM e ISOBudget. De acordo com os resultados obtidos, obteve-se as incertezas expandidas para quatro tipos de amostras analisadas, $34,779 \pm 0,607$; $11,814 \pm 1,096$; $25,354 \pm 0,854$; $18,365 \pm 1,215$; respectivamente, tais valores representam devido às diferenças na incerteza quanto à repetibilidade do experimento.

Palavras-chave: coprocessamento, ambiental, aproveitamento.

ABSTRACT

In the current context, with a view to changes in energy production, its use, and its impact on the global environmental landscape, the use of waste in co-processing contributes to reducing inadequate final disposal through the development of various studies, technological innovations, and experimentation. In this sense, calorific value analysis has proven to be a reliable, safe, and alternative method for energy recovery, already being adopted by most Eastern European countries, Japan, and the United States, to a lesser extent. Therefore, it is emphasized that any enterprise in this field must consider a combination of improvements in its technological, economic, environmental, and social approaches to mitigate potential future obstacles, aiming for its application in society. Therefore, this study aims to verify whether the tests performed in the laboratories comply with ISO 17025, through calorific value tests. Therefore, the procedures recommended in the manual available by the Solid Waste and Effluent Laboratory (LARSE) and the GUM and ISOBudget guides were used. According to the results obtained, the expanded uncertainties for four types of samples analyzed were obtained: $34,779 \pm 0,607$; 11.814 ± 1.096 ; 25.354 ± 0.854 ; 18.365 ± 1.215 ; respectively, these values represent due to the differences in uncertainty regarding the repeatability of the experiment.

Keywords: coprocessing, environmental, utilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma acerca do funcionamento da bomba calorimétrica.....	17
Figura 2 – Diagrama relacionando a diferença de erro, faixa de incerteza e valor medido.	20
Figura 3 – Ilustração de como os efeitos afetam uma medida em diferentes situações.....	22
Figura 4 – Tipos de distribuição de probabilidade mais comum e suas respectivas equações.....	24
Figura 5 – Gráfico padrão de distribuição normal.....	25
Figura 6 – Calorímetro IKA C-200 em análise de poder calorimétrico.....	32
Figura 7 – Fluxograma acerca da metodologia do preparo de amostras sem o tratamento térmico.....	33
Figura 8 – Fluxograma da metodologia do preparo de amostras com o tratamento térmico.....	34
Figura 9 – Fluxograma da metodologia empregada para o cálculo de incerteza de medição.....	35
Figura 10 – Fluxograma sequencial acerca das fontes previstas no experimento.....	35
Figura 11 – Fórmula estrutural, massa molar e fórmula molecular do ácido benzóico.....	38
Figura 12 – Fluxograma para definição do tipo de incerteza.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de poder calorífico superior e suas massas pesadas.....	37
Tabela 2 – Elementos constituintes do ácido benzóico associado a sua incerteza individual.....	41
Tabela 3 – Elementos constituintes do ácido benzóico e sua incerteza padrão.....	41
Tabela 4 – Dados de incerteza relacionada ao ensaio.....	42
Tabela 5 – Dados de PCS agrupados a partir da média aritmética.....	43
Tabela 6 – Dados de incerteza relacionadas ao ácido benzóico.....	44
Tabela 7 – Dados de incerteza das amostras em relação ao ácido benzóico em megajoules por quilograma.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
SI	Sistema Internacional de Unidades
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
LARSE	Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluente
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

dU	Diferencial exata da energia interna
δq	Diferencial inexata do calor
δW	Diferencial inexata do trabalho
ΔH	Variação de entalpia
ΔH_{COMB}	Variação de entalpia de combustão
kJmol^{-1}	Quilojoules por mol
Q_p	Calor a pressão constante
calg^{-1}	Caloria por grama
U_{rel}	Incerteza relativa
U_e	Incerteza Expandida
p	Intervalo de confiança
U_p	Incerteza padrão
k	Fator de abrangência
X_m	Média aritmética
σ	Variância
u_i	Incerteza padrão
$S(x)$	Desvio padrão (da distribuição de probabilidade)
u_c	Incerteza padrão combinada
kgfm^{-3}	Quilograma-força por centímetro cúbico
g	Gramas
MM	Massa molar
kJg^{-1}	Quilojoule por grama
MJkg^{-1}	Megajoule por quilograma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Calor de combustão.....	17
3.2	Poder calorífico.....	18
3.2.1	<i>Poder calorífico superior (PCS).....</i>	18
3.2.2	<i>Poder calorífico inferior (PCI)...</i>	19
3.3	Incerteza de medição analítica (IMA).....	19
3.3.1	<i>Conceitos</i>	20
3.3.2	<i>Origem da incerteza</i>	21
3.3.3	<i>Tipos de incerteza.....</i>	23
3.3.4	<i>Tipos de incerteza associada</i>	23
3.3.5	<i>Parâmetros de estatística mais utilizados para o cálculo de incerteza.....</i>	24
3.4	ISO 17025.....	28
3.5	Coprocessamento.....	30
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	Preparo da amostra sem tratamento térmico.....	32
4.2	Preparo da amostra com tratamento térmico.....	33
4.3	Metodologia para o cálculo de Incerteza de Medição.....	34

4.4	Fontes de Incerteza de Medição no ensaio de PCS.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Cálculo do poder calorífico inferior.....	38
5.2	Cálculo da Incerteza de Medição.....	39
5.2.1	<i>Incerteza de medição relacionada ao reagente.....</i>	39
5.2.2	<i>Incerteza de medição relacionada ao ensaio.....</i>	43
6	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

No contexto da sociedade moderna, faz-se necessário a busca por novos meios de reutilização do resíduo industrial e domiciliar descartados de maneira inadequada nas grandes cidades, os quais vêm se acumulando em locais como, aterros e lixões. Nesse sentido, esse trabalho contribui para a mitigação dessa problemática vigente nos centros urbanos.

Todos os espaços utilizados de forma legal ou ilegal ao acúmulo de rejeitos, apresentam problemas de volume sólido descartado e de emissões gasosas e líquidas. Dessa maneira, esses lugares tornam-se potenciais agentes promotores de poluição e contribuem significativamente com altos teores de contaminação para a atmosfera, a água, o solo, e consequentemente, os lençóis freáticos, acarretando em problemas de saúde e desequilíbrios ecológicos no ecossistema.

Esses resíduos urbanos necessitam receber uma destinação ambientalmente segura e adequada. Para isso, existe uma possibilidade de remediação por meio da técnica chamada de coprocessamento, surgida no final da década de 80, em resposta à crise do petróleo desencadeada no Oriente Médio, pelas indústrias cimenteiras, com o intuito de aprimorar o desempenho econômico, reduzindo o consumo energético das mesmas e criando uma nova destinação para os rejeitos por meio de um tratamento térmico. Esse tratamento, começou a ser utilizado inicialmente nas cimenteiras do município de Cantagalo, no estado do Rio de Janeiro, sendo aprimorado ao longo dos anos (BIOCONSULTORIA, 2021).

A utilização dessa técnica, permite avaliar a potencial aplicabilidade de diversos tipos de matrizes de amostra, por meio da análise do poder calorífico produzido por elas. Assim, sendo uma alternativa na busca por novas aplicações para os rejeitos acumulados nos lixões urbanos que ocupam grandes volumes, como por exemplo, o uso nas indústrias de cimento e construção civil.

Existem dados obtidos por meio de estudos e experimentações a respeito do poder calorífico de resíduos urbanos, como por (MÜZEL, 2014), onde os dados analisados são de dois tipos de madeiras comuns no solo brasileiro, tais como: *Hevea brasiliensis* e *Eucalyptus grandis*, as quais por meio da avaliação da técnica de análise em questão, demonstra um elevado valor de poder calorífico.

Para este trabalho, aliado a esta técnica, além da utilização do poder calorífico, usaremos o princípio de incerteza de medição, que tem como o objetivo verificar a

proximidade dos valores obtidos no estudo, e consequentemente, expressar sua confiança entre o valor real e o teórico, sendo um critério bastante conhecido e utilizado por diversos pesquisadores para verificar a qualidade de uma certa medição ao redor do mundo.

Além disso, esse estudo se baseará na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e sua aplicação. Tal norma, permite uma abordagem mais segura no que diz respeito a amostragem e suas respectivas análises, e também procura introduzir uma padronização no sistema de estudo aplicado, sendo de extrema importância para a acreditação de laboratórios, uma vez que é necessário conformidade, precisão e exatidão entre os resultados obtidos, por meio de diversos tipos de análises, o qual o laboratório pode oferecer, respeitando o sistema internacional de unidades (SI).

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo de caso, com o intuito de verificar se os resultados dos ensaios realizados pelo laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE) localizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), estão em conformidade com a ISO 17025. O trabalho visa garantir que os procedimentos adotados nas análises sigam os requisitos para uma futura acreditação. Para essa avaliação, realizou medições com material de referência certificado para a bomba calorimétrica e avaliação do poder calorífico em diversas amostras. Além disso, procura determinar as principais fontes que contribuem para as incertezas de medição desse equipamento e ensaios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Verificar se os ensaios realizados no laboratórios estão em conformidade com a ISO 17025.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar análise de poder calorífico de diversas amostras;
- Realizar análise de poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI);
- Avaliar a incerteza de medição associada ao poder calorífico superior;
- Comparar valores teóricos com os obtidos pelo experimento.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Calor de Combustão

Entende-se como calor de combustão: A quantidade de calor liberada quando uma substância é queimada completamente em excesso de oxigênio, em condições padrão (CASTELLAN, 2010). Portanto, é o conjunto de reações químicas nas quais os combustíveis se combinam de maneira estequiométrica com um comburente, liberando energia quando se atinge a temperatura de ignição.

Em um processo físico-químico, pela 1º lei da termodinâmica à pressão constante, temos que o calor de combustão é numericamente igual à entalpia, como demonstrado a seguir:

$$dU = \delta q + \delta W \quad (1)$$

Sabendo que: $dH = dU + pdV + Vdp$, tem-se que:

$$dH = \delta q + \delta W + pdV + Vdp \quad (2)$$

$$dH = \delta q - pdV + pdV + Vdp \quad (3)$$

A pressão constante, tem-se que: $Vdp = 0$, integrando os termos:

$$\int_{Hi}^{Hf} dH = \int \delta q_p \quad (4)$$

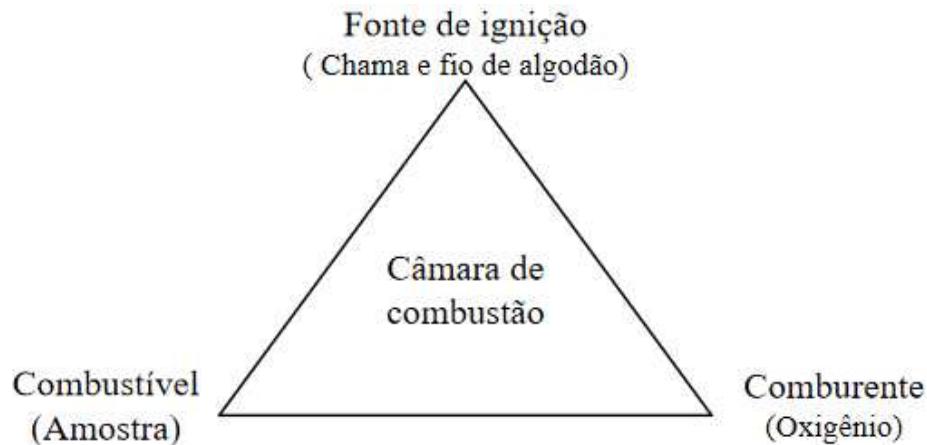
$$\Delta H = Q_p \quad (5)$$

Um exemplo de uma reação química, a qual segue os parâmetros acima liberando energia, tem-se como exemplar a seguinte reação:



Para a bomba calorimétrica, na qual ocorre o processo descrito acima, o seguinte fluxograma acerca do funcionamento foi elaborado.

Figura 1: Fluxograma acerca do funcionamento da bomba calorimétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor

É de extrema importância para o funcionamento do equipamento, que tenha o combustível, o comburente suficientemente disponível e o fio de ignição em um objeto completamente fechado e seguramente vedado, a câmara de combustão, para iniciar o processo térmico, assim, possibilitando a ocorrência da reação.

3.2 Poder Calorífico

É entendido como poder calorífico a quantidade de calor que é transferida de um equipamento que mede calor (calorímetro), onde realiza-se a combustão completa da unidade de massa ou volume de um determinado combustível, e sendo o combustível e o ar introduzido no calorímetro em combustão padrão (1 atm, 25 °C), e os produtos da combustão levados à mesma condição padrão (IPT, 2001).

Dessa forma, tem-se que o calor é como sendo um fluxo de energia que pode passar de uma região para outra (CASTELLAN, 2010). No entanto, podem existir variações quanto às limitações dos tipos de sistemas e quanto à origem, a qual essa energia está atrelada, no tocante ao, por exemplo: Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI).

3.2.1 Poder Calorífico Superior (PCS):

Nesse sentido, segundo as definições previstas na ABNT (2004), “Poder Calorífico Superior é o calor liberado pela queima de uma unidade de massa do combustível em uma bomba calorimétrica de volume constante com condensação de toda a água. Dessa forma, esse tipo de poder calorífico deve ser expresso em cal g⁻¹, e tem fundamentalmente como característica principal levar em consideração o calor de condensação da água total no

processo térmico. Portanto, considera que o calor perdido de água no processo, será recebido pela condensação, porém, esse tipo sistema é considerado como ideal ou para efeitos práticos, não real, visto que nesse processo, não existiria uma porcentagem de perda energética.

3.2.2 Poder Calorífico Inferior (PCI):

Todavia, diferentemente do PCS, no tocante ao PCI, segundo definição da ABNT (2004), “Poder Calorífico Inferior é o calor liberado pela queima de uma unidade de massa do combustível, a uma pressão constante de uma atmosfera, permanecendo a água no estado vapor”. Por conseguinte, sendo esse dado obtido por meio de cálculos a partir do PCS e sendo expresso em cal g⁻¹. No entanto, apesar de se aproximar um pouco mais de uma situação real, devido a diminuição energética do calor de vapor de água não aproveitado, o cálculo do PCI ainda é um parâmetro matemático.

3.3 INCERTEZA DE MEDIÇÃO ANALÍTICA (IMA)

Conforme o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), tem-se como definição do termo incerteza de medição, como um “Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas”. Dessa forma, trata-se de um método de caráter quantitativo para verificar a confiança do resultado medido.

Nesse sentido, esse parâmetro constitui uma importante característica da confiabilidade do resultado medido, o qual permite comparar e avaliar, verificando se o resultado obtido segue e adequa-se de acordo com as normas estabelecidas para um determinado processo em alguma indústria. Portanto, a incerteza é o principal dado metrológico possível de obter-se na determinação.

Apesar disso, em uma análise de rotina é extremamente complexo a obtenção de dados correspondentes com o valor exato e de forma reproduutiva, dado que para determinado método escolhido para ser realizar em uma análise, possivelmente existirá um erro associado ao resultado obtido no tipo de estudo, sendo assim, qualquer resultado não inteiramente confiável. No entanto, é possível estudar e prever certos tipos de erros conhecendo suas fontes (UNIVERSITY OF TARTU, 2020)..

No tocante a incerteza, um exemplo para essas circunstâncias: é possível que três laboratórios tenham sido contratados para a avaliação do teor de contaminantes organoclorados em frutas vermelhas, nesse sentido, sendo as medições obtidas com valores

diferentes quanto ao teor de contaminante, respectivamente (Ex: 6,1; 6,5 e 6,9). A priori, é perceptível a diferença entre os resultados, todavia, não é possível alegar que estes estão em discordância entre si, visto que existe uma margem de erro associada a cada processo efetuado por determinado laboratório, os quais seguem determinados parâmetros de medição e procuram obedecer às normas de segurança alimentícias vigentes no seu país.

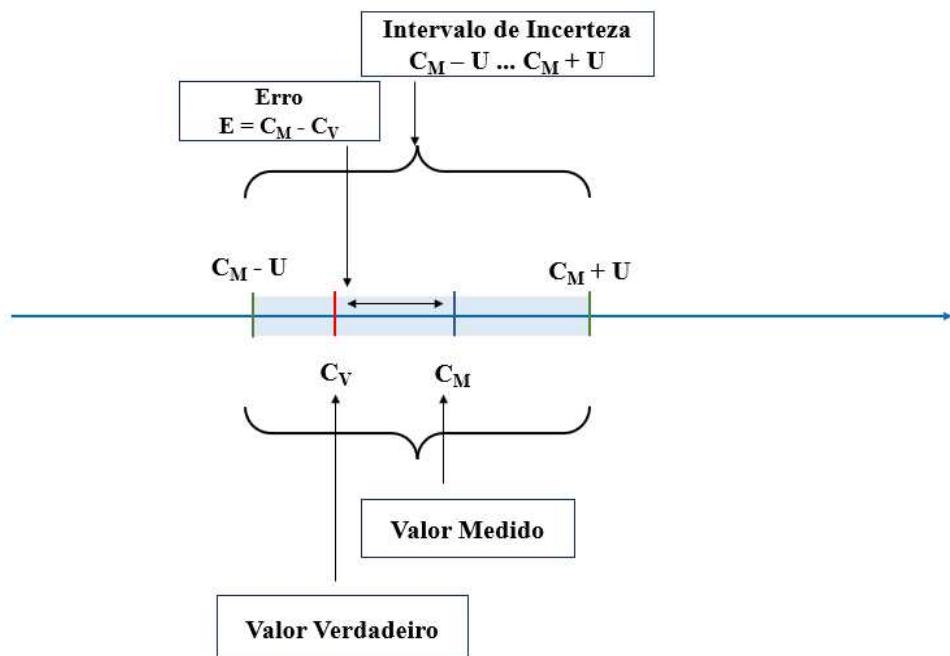
Dessa maneira, a incerteza de medição deve ser avaliada e considerada juntamente com todo o resultado de medição, visto que sua falta no processo, poderá ocasionar em alguma falha do método ou do resultado final. Por conseguinte, a ISO 17.025 relata que a incerteza de medição seja estudada ou pelo menos seus principais componentes sejam estimados para considerações no resultado final, e consequentemente, uma possível mitigação de possíveis erros.

Para fazermos uma estimativa de maior confiança de incerteza de medição, é preciso levar em conta alguns parâmetros, assim, para entendermos alguns conceitos e a parte matemática por trás da incerteza e aplicarmos de maneira correta, tais conceitos estão dispostos abaixo:

3.3.1 Conceitos:

- ❖ Medição: Processo de obtenção experimental do valor de uma quantidade
- ❖ Mensurando: A quantidade que desejamos medir
- ❖ Analito: A entidade química que deseja-se quantificar
- ❖ Erro: $E = C_{medido} - C_{verdadeiro}$ (6)
- ❖ Intervalo de incerteza: $C_{medido} - U \dots C_{medido} + U$ (7)
- ❖ Urel (Incerteza relativa): $U_{rel} = \frac{U_{absoluta}}{y(Valor\ Medido)}$ (8)

Figura 2: Diagrama relacionando a diferença de erro, faixa de incerteza e valor medido



Fonte: Elaborado pelo autor.

É válido ressaltar que, jamais será usado o erro para justificar a qualidade de certa análise, dado que é mais correto a realização de uma criação de um intervalo em torno desse valor medido, de maneira que o valor desejado esteja com alta probabilidade de presença nessa variação estimada (UNIVERSITY OF TARTU, 2020). A incerteza de medição não expressa nem a magnitude nem o sinal da diferença real entre o valor medido e o valor real. Ela apenas define uma faixa dentro da qual essa diferença em relação ao valor real se encontra com alguma probabilidade.

No entanto, nem sempre a incerteza de medição apresenta um único tipo erro, sendo assim, ela pode ser originada por diversos tipos de variações, visto que mais de uma fonte de erro podem ser encontradas durante o processo de análise.

3.3.2 Origem da Incerteza:

É válido apresentar, que em sua grande maioria, os resultados obtidos das medições apresentam incerteza de medições pois, existem fontes de incerteza associada a aquele determinado processo, porém se o procedimento for bem datado e conhecido pelo operador, as fontes de incerteza mais significativas, via de regra são também conhecidas e deve-se realizar esforços para a mitigação das mesmas, se possível, eliminá-la, visando garantir uma maior otimização do método.

No entanto, para as fontes que não se pode eliminar, deve-se levar em conta nos futuros cálculos realizados acerca da estimativa da incerteza abordada no procedimento.

Essas fontes de incerteza podem ser divididas em dois tipos de acordo com sua previsão:

- ❖ Efeitos aleatórios: São os tipos de erros imprevisíveis, no entanto, podem diminuir aumentando o número de repetições.
- ❖ Efeitos sistemáticos: São as espécies de erros previsíveis, os quais causam desvios na mesma direção e pela mesma magnitude

Figura 3: Ilustração de como os efeitos afetam uma medida em diferentes situações.

Casos	Efeitos aleatórios	Efeitos sistemáticos	Incerteza
	Forte	Forte	Alto
	Forte	Fraco (ou ausente)	Médio
	Fraco	Forte	Médio
	Fraco	Fraco (ou ausente)	Baixo

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, nota-se pela figura que dependendo da situação da medida e do tipo de efeitos, seja ele sistemático ou aleatório, o nível de incerteza irá variar, sendo essa etapa de reconhecimento determinante no processo de avaliação para investigar a confiança do resultado medido, e consequentemente, a qualidade do mesmo.

Os efeitos chamados de aleatórios, podem causar diferenças entre os resultados obtidos por meio de medições repetidas, todavia, se um grande volume de análises for efetuado, o valor médio obtido terá uma influência mínima. Os efeitos tidos como, sistemáticos causam desvio de todas as medições da série na mesma direção pela mesma magnitude, não sendo minimizados pelo aumento de análises realizadas, a priori, a

determinação da magnitude e a direção destes podem corrigir os resultados de medição, porém em muitas das vezes, torna-se impraticável, sendo necessário realizar uma estimativa (UNIVERSITY OF TARTU, 2020).

3.3.3 Tipos de incertezas.

Para avaliar a incerteza de medição, pode-se utilizar dois tipos de perspectivas quanto às suas fontes: a análise dos dois casos, geralmente, é fundamental para o segmento do processo.

Incerteza do tipo A – são uma espécie de aferição estipulada a partir de diversas medições em uma distribuição estatística, por exemplo: o cálculo do desvio padrão de várias medidas independentes, como o desvio padrão de 30 medidas de volume obtidas em uma micropipeta.

Incerteza do tipo B – Incerteza estimada de uma forma não estatística, por exemplo: as especificações de fabricantes nos instrumentos, em materiais certificados e etc.

3.3.4 Tipos de incerteza associada.

Tomando como exemplo, uma pipeta volumétrica, alguns parâmetros associados a medida podem causar uma influência no volume total obtido no fim de uma análise, tais como:

- ❖ Incerteza associada a temperatura: todas as vidrarias são majoritariamente calibradas a 20 °C, dessa maneira, se a pipetagem não for realizada na mesma temperatura, por causa da dilatação, a densidade do líquido e a vidraria podem sofrer mudanças significativas com a diferença de temperatura, afetando o volume medido, e consequentemente, contribuindo com a incerteza.

- ❖ Incerteza associada à repetibilidade: em um processo que necessite de mais de uma medição, é comum que exista diferenças entre os valores obtidos, por meio da fadiga no processo, ainda sim, esse tipo de incerteza pode ser minimizada realizando medições repetidas, mas nunca eliminada.

- ❖ Incerteza associada à calibração do instrumento: para uma vidraria volumétrica, a incerteza se faz presente nas posições das marcas no

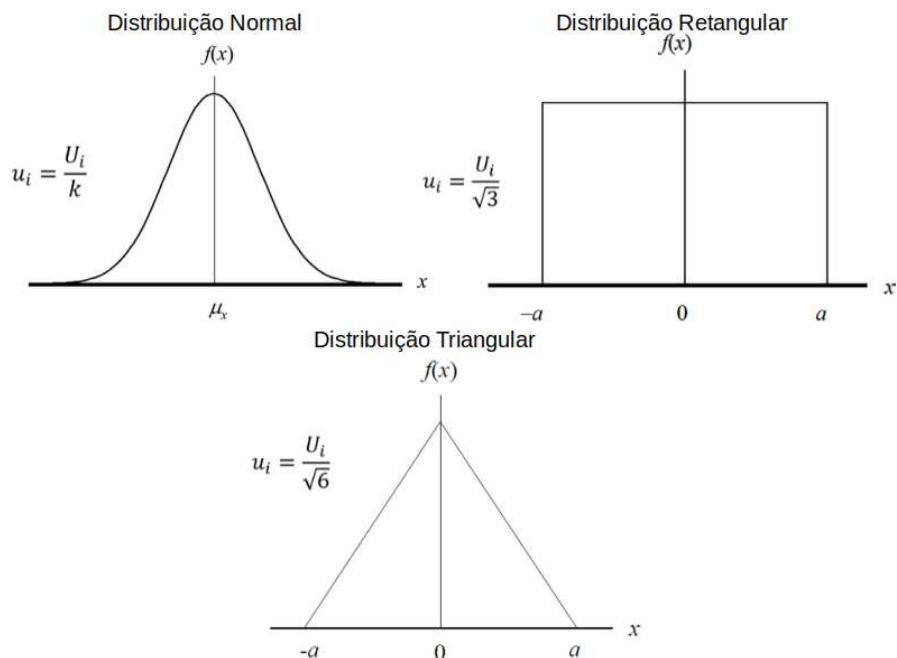
instrumento volumétrico. Para as pipetas automáticas, esta incerteza é ocasionada pelo deslocamento variável do pistão dentro da pipeta a cada medida.

3.3.5 Parâmetros de estatística mais utilizados para o cálculo de incerteza.

Para a realização de cálculos acerca da incerteza de medição neste estudo, é preciso reconhecer a utilização de determinados conceitos e estudos estatísticos, por exemplo, o modelo estatístico de distribuição, o qual trata-se de uma função matemática que descreve a probabilidade de ocorrência de um parâmetro estipulado em um conjunto de valores.

Vários exemplos de distribuição existem para descrever certo critério abordado em um estudo, alguns desses estão representados abaixo.

Figura 4: Tipos de distribuição de probabilidade mais comum e suas respectivas equações.



Fonte: Adaptado do ISOBudgets 2024.

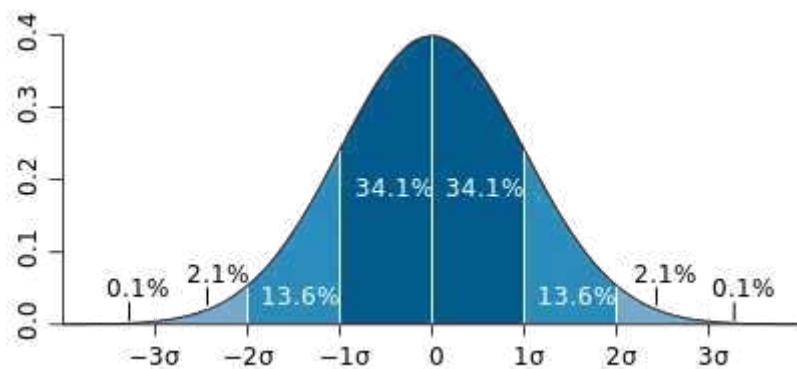
Para os modelos apresentados, embora cada análise de incerteza utilize o método do guia de incerteza de medição, o modelo de distribuição retangular é a que mais aproxima-se do estudo abordado neste trabalho por apresentar uma ausência de possíveis

informações nas variáveis de uma grandeza e quando assume-se que os valores mínimo e máximo possíveis são igualmente prováveis de ocorrer no estudo.

Dentre esses modelos de distribuições também, a distribuição normal, também conhecida como distribuição gaussiana, é a que melhor descreve fenômenos probabilísticos no geral, essas distribuições são de extrema importância para o estudo de determinado parâmetro, dado que elas ocorrem frequentemente em situações reais e apresentam papel fundamental nos métodos de inferência estatística.

Nesse tipo de estudo, pode-se inferir que nunca podemos dar incertezas de uma medição com 100 % de probabilidade, dado que temos que mesmo para valores localizados na extremidade da curva, sempre existirá um valor diferente de zero e positivo.

Figura 5: Gráfico padrão de distribuição normal.



Fonte: Monolito Nimbus.

Sendo assim, por menor que seja esse valor, ele ainda existirá, demonstrando uma pequena probabilidade do seu acontecimento expresso pela densidade. Ainda no gráfico, pode-se inferir que o máximo da curva de distribuição normal corresponde numericamente ao valor médio dos resultados obtidos por meio das medições repetidas, mas apenas se um grande número de repetições for realizado pelo analista.

Nesse contexto, a distribuição normal e o desvio padrão são um suporte para definição da incerteza padrão (U_p), tendo essa medida é possível calcular a incerteza expandida (U_e), que matematicamente corresponde a incerteza padrão multiplicada por um fator, denominado de fator de cobertura (k), dado que essa incerteza condiz com um intervalo ao redor do resultado obtido pela medição, o qual presume-se que esteja com um valor de confiança satisfatório.

$$Ue = Up \times k \quad (9)$$

Esse fator de cobertura, também conhecido como fator de abrangência, é um multiplicador que é utilizado para aumentar o intervalo de confiança de um dado experimento. Dessa forma, ele pode ser escolhido de maneira arbitrária sendo um número positivo e maior que zero, e assim é possível indicar a confiabilidade de um dado resultado obtido pelo experimento.

➤ Média, desvio padrão e incerteza padrão

Média - É o somatório das observações, divididas pelo número delas (MORETTIN, 2013).

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (10)$$

Variância - É a média dos quadrados dos desvios dos dados em relação à média. Ela fornece uma medida da variabilidade ou dispersão dos dados (MONTGOMERY, 2003).

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1} \quad (11)$$

Desvio padrão - É definido como a raiz quadrada positiva da variância (MORETTIN, 2013).

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1}} \quad (12)$$

O desvio padrão é fundamental para a definição de incerteza padrão, dado que, por meio deste podemos ter uma noção matemática mais segura da distância dos valores entre si. Assim, com esses parâmetros, faz-se necessário ressaltar dois fatores possíveis de acontecimento.

Se a média aritmética (X_m) e o desvio padrão ($S(x)$) foram obtidos por meio de um número suficiente de medições, então a probabilidade de cada próxima medida estar no intervalo $X_m \pm S(x)$ é de 68,3 %. Por conseguinte, outro fator é se no estudo, foram realizadas diversas medidas em série, de maneira reproduutiva, então poderá ser observado que o desvio padrão obtido, caracteriza a incerteza padrão. Dessa forma, a incerteza padrão, sendo

elas do tipo A ou do tipo B, podem ser combinadas por meio da soma quadrática e o resultado dessa soma quadrática é a incerteza padrão combinada (U_c).

As incertezas padrão do tipo A são uma espécie de aferição obtida por repetidas medições, nesse caso, calcula-se a média aritmética e o desvio padrão. Todavia, as incertezas padrão do tipo B são estimadas por limites inferiores e superiores da incerteza

➤ Soma Quadrática

Adição ou subtração: Devemos utilizar esse método de soma quadrática em casos quando o resultado é obtido por meio da adição ou da subtração de uma sequência de valores medidos. Por exemplo, para saber o comprimento de alguma parede constituída por pedras polidas de diferentes larguras e tamanhos. Considerando que a incerteza-padrão (em metros) de cada pedregulho que constitui a cerca seja $a, b, c \dots$ tem-se que:

$$u(A) = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2} \quad (13)$$

Multiplicação ou divisão: Outra maneira é a utilização de incertezas relativas ou fracionárias para facilitar os cálculos. Como por exemplo, pode-se citar o cálculo de uma área S em uma toalha de mesa retangular, multiplicando as suas dimensões (largura e comprimento). A incerteza relativa ou fracionária pode ser determinada a partir das incertezas fracionárias dessas dimensões, visto que para um comprimento L_1 com incerteza sendo $u(L_1)$, a incerteza relativa é $u(L_1)/L_1$. Dessa maneira, nota-se que a incerteza relativa $u(A)/A$ da área é dada pela equação.

$$\frac{u(A)}{A} = \sqrt{\left(\frac{u(L_1)}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{u(L_2)}{L_2}\right)^2} \quad (14)$$

➤ Correlação

A correlação mede o grau de associação linear entre duas variáveis quantitativas, indicando a intensidade e o sentido dessa relação (MORETTIN, 2013). Nesse contexto, é necessário que para a aplicação do cálculo da incerteza-padrão combinada, somente podem ser utilizadas se as incertezas-padrão de entrada não estiverem correlacionadas, dado que poderá gerar grandes implicações nos erros.

➤ Incerteza Expandida (U_e)

O princípio de incerteza expandida, refere-se a uma estimativa, a qual tem como objetivo definir um intervalo de confiança (p) em torno do valor obtido na medição. Nesse contexto, aliado ao desvio, esse valor medido apresenta uma certa faixa de abrangência k , que se for multiplicada pelo valor medido, tem-se a incerteza expandida, na qual está denominada como U_e abaixo.

$$U_e = k \times u' \quad (15)$$

A incerteza nesse caso, é confiável se tiver ao menos um valor superior ou igual a 95%, sendo intimamente dependente de k . Dessa maneira, a utilização desse parâmetro serve para dar garantia e segurança acerca da qualidade dos resultados obtidos no experimento, sabendo do funcionamento do mesmo, é possível ter mais precisão nos cálculos.

3.4 ISO 17025

A ISO 17025, é uma diligência importante e reconhecida no mundo, essa regra é desenvolvida e monitorada pela **International Organization for Standardization (ISO)** e pela **International Electrotechnical Commission (IEC)** e tem como principais objetivos estabelecer os principais requisitos para os laboratórios realizarem ensaios e calibrações com qualidade, ela assegura que esses laboratórios tenham competência na realização de medições confiáveis (HOWTOLAB).

Nesse sentido, a ISO 17025, tem como prioridade, definir critérios para uma gestão segura e com qualidade do laboratório, para a competência dos analistas envolvidos no processo de medição, para a validação de métodos utilizados, para a calibração de equipamentos para análise e também para o padrão de resultados obtidos pelas análises realizadas (ABNT NBR).

Portanto, se um laboratório consegue atender os requisitos previstos pela ISO, é muito possível que esse seja um local creditado, seguro e confiável para a ocorrência das análises realizadas, sendo uma ótima referência no quesito de atestar quantitativamente e qualitativamente um parâmetro.

Nesse contexto, no ano de 1978, foi realizada a criação de um guia que tinha como objetivo, a padronização das atividades dentro de um laboratório, esse guia é o ISO/IEC GUIA 25:1978. Mais tarde, a ISO reconheceu que os requisitos previstos anteriormente no

Guia 25 poderiam ser aplicáveis também nos casos dos laboratórios de calibração, então foi solicitado que os próprios laboratórios envolvidos se reunissem para analisar e para propôr uma revisão, foi então que os laboratórios europeus publicaram em 1982 segunda edição do guia.

Na década de 90, ainda foi lançada sua terceira versão, dado que restavam algumas importantes especificidades que permitissem a interpretação e aplicação de certos requisitos. Tal via foi publicada e intitulada no Brasil como ABNT NBR ISO IEC Guia 25:1993. No entanto, apenas em 1999, a guia tornou-se norma, sendo ela a ISO/IEC 17025:1999, sendo emitida a primeira edição no Brasil em fevereiro de 2001 após recursos e revisões da mesma.

Posteriormente, a norma foi atualizada e revisada em anos seguintes, sendo atualmente a revisão de 2017 como a norma vigente seguida pelos laboratórios. Dessa forma, a execução da ISO 17025 é de extrema relevância, visto que tem como principais objetivos, assegurar a confiança nos resultados obtidos em análises e calibrações realizadas pelos laboratórios. Dessa forma, se o local utiliza essa norma, ele demonstra que detém um sistema de controle de qualidade eficaz e total competência técnica para o fornecimento de resultados com alta confiança, segurança e precisão, o que corrobora diretamente para o aumento de seu prestígio no mercado.

Segue-se os passos para a implementação da ISO:

1. Conhecimento da norma: É de extrema importância conhecer todos os requisitos e diretrizes previstos na ISO, para possibilitar sua aplicação e seu entendimento uma maneira facilitada dentro do processo de análise;

2. Avaliação da situação atual: É importante realizar uma análise interna para identificar o que deve ser alterado nas práticas do laboratório, as quais podem não estar de acordo com a norma. Sendo assim, esse tipo de avaliação é somente válida para montar uma estratégia de implementação;

3. Desenvolvimento de um sistema para gestão de qualidade: A criação e a execução de um sistema de gestão de qualidade abrangente é de extrema importância, tal medida deve incluir: detalhes dos procedimentos, políticas documentadas, controle de documentos, controle de registros e gestão de riscos. De forma que permita que todos os processos e procedimentos do laboratório sigam os requisitos previstos pela norma.

4. Capacitação técnica: Faz-se necessário a existência de uma equipe técnica presente no laboratório, essa equipe deve apresentar treinamentos eficazes e capacitação para operar os diversos tipos de equipamentos, para realizar os testes de calibração e noções para contornar possíveis problemas existentes no método.

5. Controle de equipamentos e calibração: É preciso realizar procedimentos de rotina, com finalidade de monitorar, calibrar e manter os equipamentos de medição em condições adequadas. Para que os equipamentos estejam calibrados e que sua rastreabilidade esteja de acordo com os padrões internacionais reconhecidos e exigidos.

6. Validação de métodos e garantia da qualidade dos resultados: Faça a validação de métodos de teste e calibração, garantindo que estejam nos conformes aos propósitos pretendidos para as análises. A criação programas de controle de qualidade internos, uso de MRC e ensaios de proficiência para conferir uma maior segurança dos resultados;

7. Auditoria interna: A realização de auditorias internas em rotinas são necessárias para avaliar a conformidade do laboratório com os requisitos da ISO 17025. Para reconhecer as não conformidades que podem ser mudadas para continuar com a ISO 17025 no seu laboratório.

3.5 COPROCESSAMENTO

Coprocessamento é o nome da técnica que busca utilizar resíduos como fontes de matéria prima, sem modificar a qualidade final do produto, ou como fonte de energia (LAMAS, 2013). Dessa maneira, esse processo tem como finalidade o reaproveitamento de materiais utilizados, tornando-se uma importante ferramenta para a substituição no consumo de recursos não renováveis, destinando outra finalidade para os mesmos.

Por conseguinte, essa técnica já é utilizada em grande parte do leste europeu e no Japão como uma fonte alternativa de energia (POLI, 2013), dado que esses países, desde o século XX, iniciaram uma busca por substituição de sua matriz energética, sendo uma das alternativas a aplicação dessa técnica. No Brasil, a mesma foi introduzida e regularizada nos anos 90, sendo assegurada pela resolução 262 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Esse processo, por meio da reutilização de materiais, dependendo da origem do mesmo, permite que exista um domínio acerca dos níveis de poluentes liberados,

corroborando para uma melhora na questão ambiental. No entanto, certos materiais são mais adequados para o uso dessa técnica, em síntese, aqueles que demonstram um alto poder calorífico, dado que permitem uma boa aplicação energética.

Todavia, apesar da técnica ser conhecida desde a década de 90, existem alguns problemas que viabilizam o seu uso, por exemplo, não se pode utilizar em amostras que exista a presença de teores de cloro e mercúrio, visto que, pode haver a geração de subprodutos nocivos na queima, sendo assim, inviável seu uso de maneira ambiental.

Nesse contexto, outra limitação, é que seja necessário no mínimo que a amostra analisada por essa técnica tenha $2775 \text{ kcal kg}^{-1}$, para que seja viável a aplicação do coprocessamento, sendo um requisito e uma limitação importante do método, dado que comprova que nem toda amostra pode ser utilizada.

Entre as possíveis amostras que podem ser analisadas, tem-se como por exemplo: as podas e os cavacos de madeira, e tipos de gorduras ou materiais dopados com uma porcentagem de gordura. Desse modo, a utilização desse tipo de material como fonte para o coprocessamento é bastante comum, na região metropolitana de Fortaleza, os briquetes são bastante utilizados para atender a demanda energética de indústrias em caldeiras e fornos (PAIVA, 2022).

Dentre as outras possíveis amostras para a utilização dessa técnica, tem-se que as gorduras, óleos residuais, e algumas graxas originadas de restos de carne e ossos de alguns animais podem receber alguma destinação com fins energéticos, após o devido tratamento de esterilização e armazenamento de resíduos finais de maneira correta (REBOUÇAS, 2010).

4 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). Utilizou-se o padrão ácido benzoico em 2 pastilhas e realizou-se a análise poder calorífico durante 12 dias.

Os resultados obtidos pelas análises de PCS, foram realizados utilizando o calorímetro IKA C-200 (Figura 09), para essas medições utilizou-se um cadinho de metal acoplado a um sistema de ignição, fechado e pressurizado, o combustor.

Figura 6 Calorímetro IKA C-200 em análise de poder calorimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos foram realizados seguindo as metodologias descritas no “Determinação do Poder Calorífico Pela Bomba Calorimétrica (IKA - C 200)” do Núcleo de Tecnologias e Qualidades Industrial do Ceará (NUTEC).

4.1 Preparo da amostra sem tratamento térmico.

- Pesou-se aproximadamente 1,0000 g de amostra;
- Conectou-se o fio de ignição com a amostra no cadinho;
- Em seguida fechou-se o sistema da câmara;
- Posteriormente, pressurizar-se o reator por 30 segundos até a pressão atingir 30

kgf/cm³;

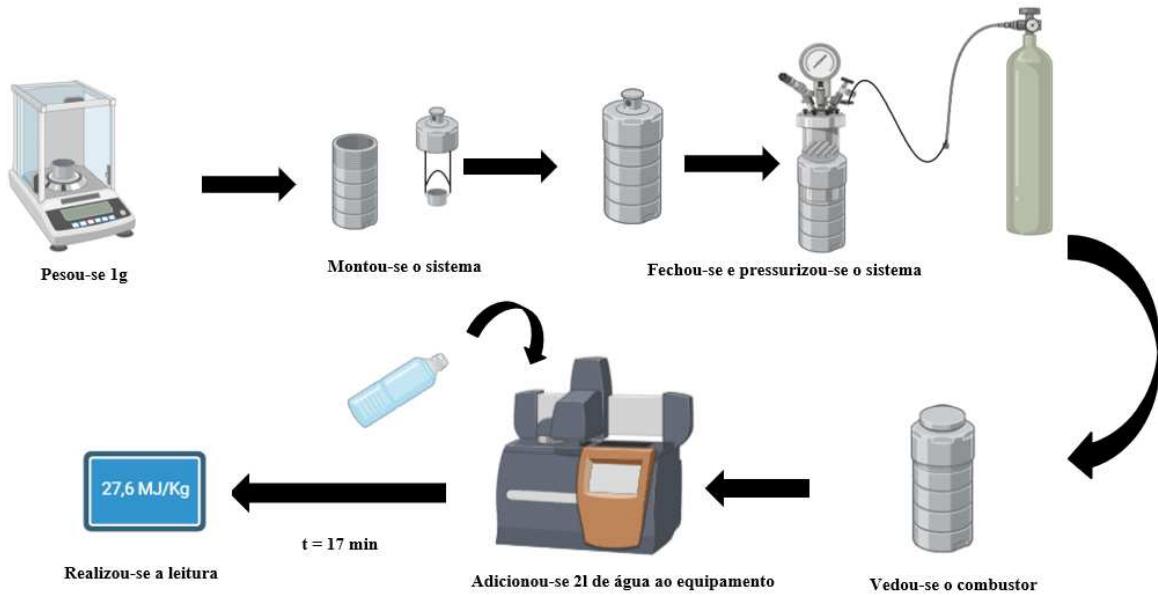
- Vedou-se o sistema;
- Acrescentou-se cerca de 2l de água a 25 °C no tanque da bomba calorimétrica até a faixa indicada pelo equipamento;
- Colocou-se o reator no equipamento e iniciou-se o processo;
- Após o 17 min, o resultado foi expresso no visor do equipamento.

4.2 Preparo da amostra com tratamento térmico.

- Deixou-se a amostra secar em uma estufa a 115 °C por cerca de 48h;
- Pesou-se aproximadamente 1,0000 g de amostra previamente seca;
- Conectou-se o fio de ignição com a amostra no cadiinho;
- Em seguida fechou-se o sistema da câmara;
- Posteriormente, pressurizar-se o reator por 30 segundos até a pressão atingir 30 kgf/cm³;
- Vedou-se o sistema;
- Acrescentou-se cerca de 2l de água a 25 °C no tanque da bomba calorimétrica até a faixa indicada pelo equipamento;
- Colocou-se o reator no equipamento e iniciou-se o processo;
- Após o 17 min, o resultado foi expresso no visor do equipamento.

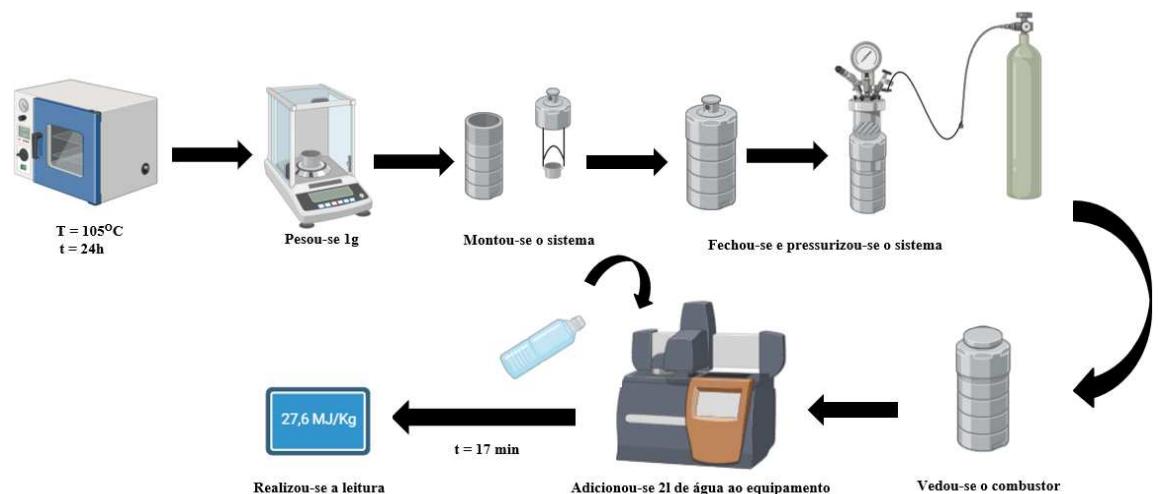
Os fluxogramas abaixo, expõe de maneira sucinta a forma adotada para a realização das medidas do poder calorífico em diversas amostras:

Figura 7: Fluxograma acerca da metodologia do preparo de amostras sem o tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 8: Fluxograma acerca da metodologia do preparo de amostras com o tratamento térmico.

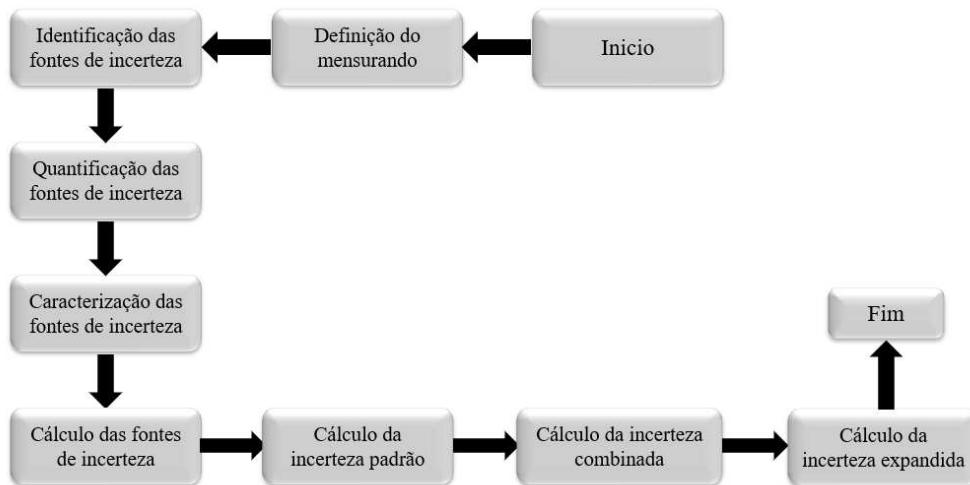


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Metodologia para o cálculo de Incerteza de Medição.

Faz-se necessário, também analisarmos os tipos de incertezas presentes no processo e quais métodos serão realizados para suas determinações e considerações nos cálculos. Abaixo segue um fluxograma definindo a metodologia empregada.

Figura 9: Fluxograma da metodologia empregada para o cálculo da incerteza de medição.

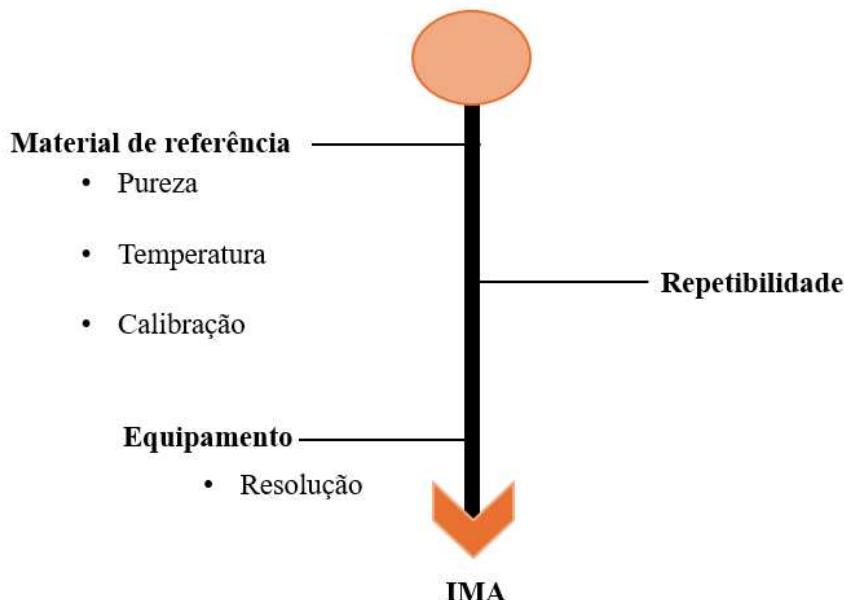


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Fontes de Incerteza de Medição no ensaio de PCS.

Após a definição do cronograma para o cálculo de incerteza, posteriormente, é importante realizar um mapeamento das principais possíveis fontes de incerteza associadas ao experimento, para isso, construiu-se um diagrama de causa e efeito para melhor visualização do mesmo (Figura 10).

Figura 10: Fluxograma sequencial acerca das fontes previstas no experimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, seguir essa metodologia descrita é essencial para uma definição correta do caso, dado que um mapeamento eficiente acerca das fontes de incerteza facilitam o processo de experimentação, e consequentemente, é essencial para o êxito em resultados adequados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após os ensaios realizados, os dados obtidos foram dispostos e organizados em uma tabela, a qual está representada a seguir:

Tabela 1: Dados de poder calorífico superior e suas massas pesadas.

Amostras	m_{cad} (g)	m_{pes} (g)	Q_{psc} (MJ/Kg)	T (°C)
Gordura	10,7032	1,0435	34,360	25,5823
Gordura	10,7028	1,0505	35,198	25,3221
Borra	10,7035	1,0122	10,746	25,6325
Borra	10,7025	1,0111	11,429	26,3421
Borra	10,7015	1,0020	13,268	27,6043
Resíduos de carvão	10,7026	1,0484	24,593	26,3128
Resíduos de carvão	10,7080	1,0160	25,186	27,8051
Resíduos de carvão	10,7070	1,0286	26,283	24,9457
Briquete	10,7030	1,0168	17,510	25,4870
Briquete	10,7024	1,0286	19,214	26,4321
Padrão ác.benz.	10,7052	1,0123	26,465	25,6891
Padrão ác.benz.	10,7024	1,0190	26,475	25,7890

Fonte: Elaborado pelo autor.

É válido ressaltar que o equipamento calcula o PCS de maneira automática, seguindo uma fórmula já definida em seu sistema e prevista no “Determinação do Poder Calorífico Pela Bomba Calorimétrica (IKA - C 200)” do Núcleo de Tecnologias e Qualidades Industrial do Ceará (NUTEC), essa fórmula segue abaixo:

$$PCS = \frac{[(C \times DT) - Q_{ext1} - Q_{ext2}]}{m} \quad (16)$$

Em que:

C: Capacidade calorífica;

DT: Aumento da temperatura calculada de água no vaso interior da célula;

m: Massa da amostra;

Q_{ext1} : Correção para a energia térmica gerada pelo fio de ignição

Q_{ext2} : Correção para a energia térmica de auxiliares;

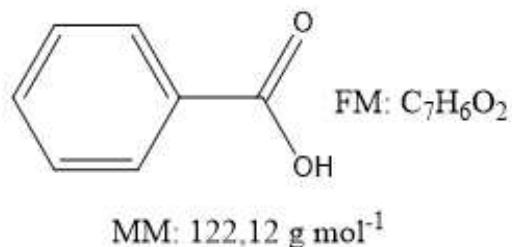
PCS: Poder calorífico superior.

Sendo assim, tem-se que os valores de PCS das amostras analisadas são bastantes diferentes entre si, tal fato pode ser explicado pelas diferenças da origem e composições das amostras, algumas sendo dopadas com gordura e carvão para elevar o poder calorífico, viabilizando o processo energético.

5.1 Cálculo do poder calorífico inferior.

Para o cálculo de poder calorífico inferior utilizou-se o padrão de ácido benzóico IKA C 273, dado que é necessário saber o teor de hidrogênio presente na amostra para a realização do cálculo do PCI.

Figura 11: Fórmula estrutural, massa molar e fórmula molecular do ácido benzóico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No que diz respeito a massa do ácido benzóico e o teor de hidrogênio, tem-se que para o composto citado:

$$122,12 \text{ g} \cdots \cdots \cdots 100 \%$$

$$6,0468 \text{ g} \cdots \cdots \cdots M\%$$

$$M\% = 4,9515 \%$$

Logo, obtém-se cerca de 4,9515% de teor de hidrogênio. Nesse sentido, pode-se obter o PCI por meio da seguinte fórmula presente em (FERREIRA, 2014), a qual relaciona os

valores obtidos de PCS com o teor de hidrogênio presente na amostra, expressa abaixo:

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 600 \times \frac{(9H)}{100} \quad (17)$$

Onde:

H : Teor de hidrogênio presente no combustível (% de massa)

Sendo assim, pode-se calcular o PCI, realizando a média das duas medições de PCS do padrão ácido benzóico, e aplicando na equação a seguir, tem-se que:

$$\text{PCI} = 26.470 \text{ MJ kg}^{-1} - 600 \times \frac{(9 \times 4,95)}{100} \quad (18)$$

$$\text{PCI} = 26,468 \text{ MJ kg}^{-1} \quad (19)$$

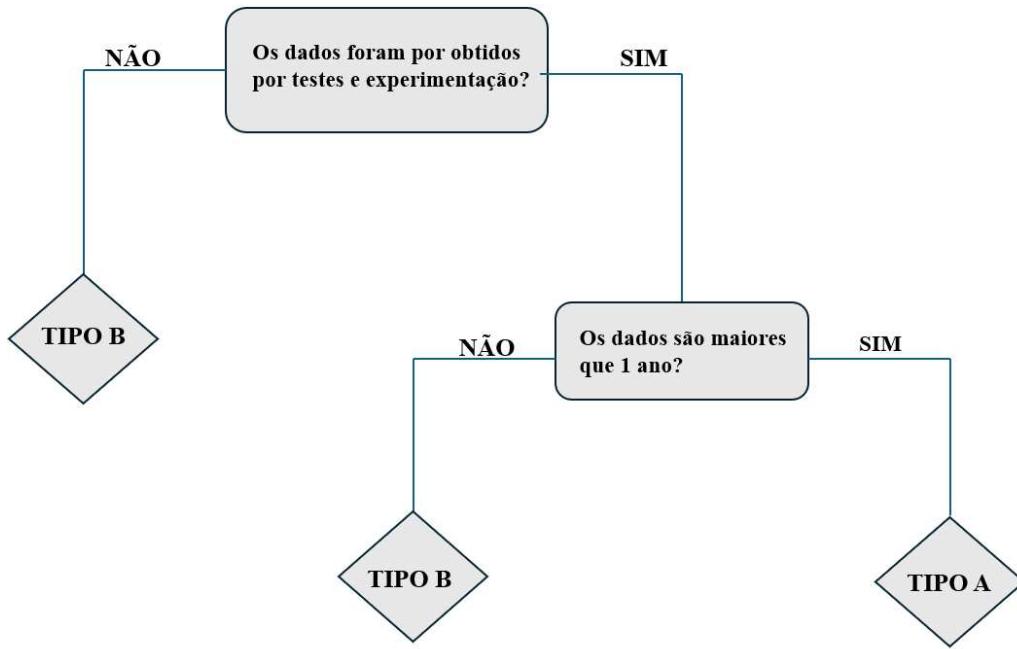
Dessa maneira, obteve-se que o PCI para o ácido benzóico é de 26,468 MJ kg⁻¹, nota-se que existe uma pequena diferença entre os valores obtidos pelo experimento do PCS e o valor obtido pelos cálculos do PCI, dado que na fórmula do ácido benzóico o teor de hidrogênio calculado é muito baixo, menor que 5%, o que faz com que a diferença seja pequena entre esses valores.

5.2 Cálculos da Incerteza de Medição

5.2.1 Incerteza de medição relacionada ao reagente.

Inicialmente, para a realização dos cálculos de incerteza de medição, é preciso definir em qual tipo de incerteza se insere o método analisado, sendo ela do tipo A ou tipo B. Dessa forma, para essa conclusão, foi elaborado um fluxograma para melhor visualização e entendimento do problema e assim, possibilitar a definição do tipo de incerteza.

Figura 12: Fluxograma para definição do tipo de incerteza.



Fonte: Adaptado do ISOBudgets 2024.

Posteriormente, após a análise pelo fluxograma, pode-se concluir que o método baseia-se em uma incerteza do tipo B. Dessa maneira, é cabível que os dados obtidos possam se enquadrar no tratamento de uma distribuição retangular, sendo mais adequado a utilização desse método.

A priori, é necessário levar em conta as incertezas associadas quanto às pesagens realizadas na balança analítica, bem como a massa molar e a pureza do padrão ácido benzóico. Nesse sentido, no tocante a incerteza atribuída à massa obtida pela pesagem, foi possível por meio do certificado de calibração da balança, disponibilizado pelo laboratório, o qual declara como sendo de $\pm 0,0001$ g, referente à incerteza da pesagem na faixa utilizada. Assim, sabendo o valor da diferença máxima da massa real no recipiente e a leitura realizada na balança, considerando que esta fonte de incerteza segue uma distribuição retangular, temos que:

$$u_{(m,b)} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} \quad (20)$$

$$u_{(m,b)} = 5,77 \times 10^{-5} \quad (21)$$

No entanto, a incerteza relacionada a massa pesada deve ser considerada duas vezes, dado que primeiramente existe a tara do cadiño sem amostra e posteriormente,

contendo a massa pesada da amostra desejada, assim:

$$u'_{(m,b)} = \sqrt{2 \times (u(m,b))^2} \quad (22)$$

$$u_{(m,b)} = 8,16 \times 10^{-5} \quad (23)$$

Para a realização do cálculo de incerteza referente à pureza do reagente utilizado na bomba calorimétrica, utilizou-se a pureza descrita na embalagem do ácido benzóico IKA C 273. A pureza descrita na embalagem é de 99,97%, como não há informações sobre o tipo de distribuição e nem o nível de confiança, assume-se uma distribuição triangular para os cálculos.

$$u_{(m,P)} = \frac{0,0003}{\sqrt{6}} \quad (24)$$

$$u_{(m,P)} = 7,38 \times 10^{-4} \quad (25)$$

Para o cálculo da incerteza relacionada à massa molar do ácido benzóico, realizou-se o cálculo por meio da incerteza individual relacionada a cada elemento no composto, todos esses valores são conhecidos e dados pela IUPAC, elaborou-se uma tabela correspondendo cada elemento com sua incerteza individual.

Tabela 2: Elementos constituintes do ácido benzóico associado a sua incerteza individual.

Elemento	Peso	Incerteza Expressa
7C	84,077	1×10^{-3}
6H	6,0468	16×10^{-3}
2O	31,998	4×10^{-3}

Fonte: IUPAC.

Dessa maneira, para os elementos demonstrados, admitindo-se que os dados seguem uma distribuição retangular, a incerteza padrão para cada elemento químico foi disposta em uma tabela.

Tabela 3: Elementos constituintes do ácido benzóico e sua incerteza padrão.

Elemento	Incerteza Padrão
7C	$5,77 \times 10^{-4}$
6H	$9,23 \times 10^{-3}$
2O	$2,31 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o cálculo de incerteza molar, pode-se realizar por meio da equação da raiz da soma os quadrados de incerteza padrão de cada elemento químico constituinte do ácido benzóico.

$$u_{MM} = \sqrt{(7C)^2 + (6H)^2 + (2O)^2} \quad (26)$$

$$u_{MM} = 9,53 \times 10^{-3} \quad (27)$$

Na determinação da incerteza combinada, referente ao reagente utilizado e suas pesagens, pode-se ser calculada por:

$$u_C(\text{Ác. B}) = \sqrt{\left(\frac{u(m,B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{u(m,P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(MM)}{MM}\right)^2} \quad (28)$$

$$u_C(\text{Ác. B}) = 7,47 \times 10^{-4} \quad (29)$$

Tabela 4: Dados de incerteza relacionada ao ensaio

Fontes de Incerteza	Valor	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão	Incerteza Relativa
Pureza	0,9997	B	Triangular	$\sqrt{6}$	$7,38 \times 10^{-4}$	$7,38 \times 10^{-4}$
Massa Pesada	1,0236	B	Retangular	$\sqrt{3}$	$8,16 \times 10^{-5}$	$7,82 \times 10^{-5}$
Massa Molar	122,12	B	Normal	1	$9,53 \times 10^{-3}$	$7,81 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, com os resultados obtidos pode-se calcular a incerteza expandida. Portanto, admitindo-se o fator de abrangência como $k = 2$, tem-se que a incerteza expandida pode ser calculada da seguinte forma:

$$Ue = 2 \times (7,47 \times 10^{-4}) \quad (30)$$

$$Ue = 1,49 \times 10^{-3} \quad (31)$$

Portanto, o nível de confiança é de 95,5% Nota-se que para os parâmetros analisados, a incerteza expandida foi muito pequena. Tal fato pode ser justificado por medições realizadas com uma alta precisão e um bom controle dos parâmetros entre elas, dado que o reagente tem uma estabilidade elevada, assim como instrumentos com a calibração adequada e procedimentos de pesagem bem definidos e seguidos corretamente.

5.2.2 Incerteza de medição associada ao ensaio.

Para a incerteza de medição que está associada ao ensaio, primeiramente consultou-se o manual do calorímetro C 200 IKA – Biovera para saber a resolução do equipamento usado durante as medições no experimento, sendo assim, utilizou-se o valor por meio do certificado de calibração, adotando-se uma distribuição retangular, tem-se que:

$$u_{(Res,T)} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} \quad (32)$$

$$u_{(Res,T)} = 5,7 \times 10^{-5} \quad (33)$$

Com o resultado desse cálculo, basta realizar os cálculos de repetibilidade, assim usando-se os valores obtidos por meio dos testes de poder calorífico superior no equipamento. Nesse sentido, para fins estatísticos utilizou-se os dados dispostos na tabela 1 e calculou-se a média e o desvio padrão para o padrão ácido benzóico, por meio das fórmulas abaixo:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (34)$$

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1}} \quad (35)$$

$$X_m (\text{Ác. benzóico}) = 26,470 \quad (36)$$

$$S(x/\text{Ác. benzóico}) = u(\text{rep}) = 7,07 \times 10^{-3} \quad (37)$$

Dessa maneira, calculou-se em seguida para os quatro grupos de amostras gorduras, borras, carvão e briquetes, a média aritmética e desvio padrão, por meio das equações 34 e 35, respectivamente. Posteriormente, os dados obtidos por meio dos cálculos

estatísticos de cada grupo de amostras foram dispostos na tabela a seguir:

Tabela 5: Dados do grupo de amostras agrupados a partir da média aritmética e desvio padrão.

	Média (Xm)	Desvio Padrão (S(x))
Gorduras	34,779	0,593
Borras	11,814	1,082
Carvão	25,354	0,840
Briquetes	18,365	1,201
Ácido Benzóico	26,470	0,007

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, o desvio representa o quanto disperso os valores dos dados estão na média, ou seja, identificar o quanto conjunto de dados é uniforme. Logo, esse parâmetro depende da ordem de grandeza em relação à média.

Desse modo, percebe-se que temos um desvio padrão baixo em relação a média para o padrão de ácido benzóico utilizado, tal fato pode ser explicado devido ao fato da proximidade entre as duas medições realizadas de PCS. Todavia, para as demais medições dos grupos, pode-se observar um desvio maior, tal fato pode-se dever a diferença entre o número de análises, origens das amostras e diferenças significativas na pesagem das amostras.

Portanto, pode-se calcular a incerteza combinada associada ao ensaio de poder calorífico, sendo que, $S(x) = u(rep)$, logo:

$$u_c(\text{ensaio}) = \sqrt{\left(\frac{uc(\text{AcB})}{\sqrt{3}}\right)^2 + u(res)^2 + u(rep)^2} \quad (38)$$

$$u_c(\text{ensaio}) = 7,08 \times 10^{-3} \quad (39)$$

Assim, é possível montar uma nova tabela com as incertezas combinadas associadas ao ensaio de PCS para o padrão de cada um dos grupos.

Tabela 6: Dados de incerteza relacionadas ao ácido benzóico.

Fontes de Incerteza	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Resolução	B	Retangular	$\sqrt{3}$	$5,7 \times 10^{-5}$
Repetibilidade	B	Normal	1	$7,07 \times 10^{-3}$
Material de Referência interno	B	Retangular	$\sqrt{3}$	$7,47 \times 10^{-4}$
Incerteza Combinada			\pm	$7,08 \times 10^{-3}$
Incerteza Expandida			\pm	$1,41 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando um fator de abrangência ($k=2$), obteve-se uma incerteza expandida de 0,014168 para o ensaio realizado, isso significa que com esse dado obtido e o fator utilizado, tem-se 95,5% de nível de confiança.

Posteriormente, organizou-se os dados obtidos por meio de cálculos estatísticos, com a incerteza associada em relação ao padrão e com a incerteza total, a qual se baseia o somatório da incerteza associado com o respectivo desvio padrão de cada amostra analisada.

Tabela 7: Dados de incerteza das amostras em relação ao ácido benzóico em megajoules por quilograma.

Amostras	Média	Incerteza associada	Incerteza total
Gorduras	34,779	$34,779 \pm 1,41 \times 10^{-2}$	$34,779 \pm 0,607$
Borras	11,814	$11,814 \pm 1,41 \times 10^{-2}$	$11,814 \pm 1,096$
Carvão	25,734	$25,354 \pm 1,41 \times 10^{-2}$	$25,734 \pm 0,854$
Briquetes	18,364	$18,365 \pm 1,41 \times 10^{-2}$	$18,364 \pm 1,215$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, os diferentes valores obtidos por meio dos cálculos, podem ser explicado pela diversidade das origens de amostras e as elevadas variações de poder calorífico entre elas, dado que nos dois grupos temos amostras com alto e baixo PCS, tais como: as gorduras e as borras, respectivamente, o que não invalida o método, mas que apenas expõe

que com grandes diferenças presentes, tem-se uma incertezas distintas em valores.

Para a utilização desses materiais na atividade de coprocessamento, por meio de (Verdiani et al, 2025), pode-se verificar que esse material apresenta $16,08 \text{ MJ kg}^{-1}$ e para o carvão vegetal tem-se $30,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ por (MONTEIRO, 2019). Dessa forma, os valores analisados estão próximos dos esperados, sendo possível sua utilização, mesmo a amostra de carvão apresentando um valor abaixo da referência, tal fato pode ser explicado devido o material ser apenas dopado com a amostra de carvão, não sendo somente constituído por um único material.

Por fim, para a análise de PCS, levando em conta apenas as variações apresentadas de incerteza de medição, as incerteza total para os grupos de amostras são respectivamente: $34,779 \pm 0,607$; $11,814 \pm 1,096$; $25,354 \pm 0,854$; $18,365 \pm 1,215$. Nesse sentido, como utilizou-se o fator de abrangência ($k=2$), tem-se que o nível estimado de confiança para o ensaio é de 95,5%.

6 CONCLUSÃO

Com relação aos experimentos realizados neste estudo, é possível concluir que para a incerteza de medição, a repetibilidade é um das principais fontes que contribuem para a incerteza nos experimentos, sendo necessário assegurar condições iguais ou próximas nos testes, buscando garantir uma uniformidade nas medidas.

Apesar do laboratório não estar enquadrado na norma, o mesmo busca meios para uma aplicação segura da ISO 17025, a fim de aumentar a confiabilidade dos seus experimentos e resultados obtidos durante os estudos, e consequentemente, atrair mais clientes.

No tocante ao coprocessamento, é possível concluir que as amostras que apresentam o valor mínimo suficiente para a liberação de energia e não apresentam interferentes como mercúrio e cloro, podem ser utilizadas nesse tipo de tratamento, viabilizando uma diminuição dos resíduos.

Dessa forma, também pode-se concluir que o mesmo foi relevante para entrar em contato com os conceitos teóricos e aplicações práticas de poder calorífico superior e inferior, tomar conhecimento acerca da norma ISO 17025, importância dos cálculos de incerteza para a creditação de dados confiáveis e noções acerca da relevância do coprocessamento como alternativa energética.

Como sugestão para projetos futuros, pode-se criar uma base de dados com as amostras analisadas pelo ensaio, é importante também que realize o monitoramento da bomba calorimétrica, a fim de observar futuros desvios, deve-se levar em consideração as fontes de incerteza que cercam o método, e o desvio relacionado à diferença das origens da amostras para assegurar os dados obtidos.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Norma Brasileira nº NBR 10.004, de 31 de maio de 2004. Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, RJ.

AGENCIAPLIM_ADFG. Por que a Incerteza de Medição é importante? Disponível em : <<https://accmetrologia.com.br/por-que-a-incerteza-de-medicao-e-importante/>>. Acesso em: 07 mai. 2025.

ANDRADE, M. A HISTÓRIA DA ISO/IEC 17025. Disponível em: <<https://pt.linkedin.com/pulse/hist%C3%B3ria-da-isoiec-17025-marcela-andrade>> . Acesso em: 16 mai. 2025.

Blog da How to Lab. Disponível em: <<https://howtolab.com.br/blog/iso-iec-17025-conceitos-e-como-implementar>>. Acesso em: 22 jun. 2025.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 262, de 28 de março de 2000. Dispõe sobre os requisitos para a localização, projeto, construção, operação e monitoramento de aterros sanitários e afins. Rio de Janeiro, 2000.

CASTELLAN, Gilbert William. Fundamentos de físico-química. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2010.

CECT METROLOGIA E QUALIDADE - O CANAL QUE ENSINA. Os Principais Requisitos da NBR ISO/IEC 17025:17. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=_uCUT-ps5EY> . Acesso em: 14 jun. 2025.

CONSULTORIA, B. Bio Consultoria - Como surgiu o Coprocessamento. [s.d.] Disponivel em: <<https://www.bioconsultoria.com.br/noticias/Mg==/como+surgiu+o+coprocessamento#:~:text=O%20surgimento%20do%20coprocessamento%20no,elas%20a%20t%C3%A9cnica%20do%20coprocessamento/>>. Acesso em: 14 jun. 2025

FERREIRA, I. T. M. et al. Estimativa do potencial energético de resíduos celulósicos de fabricação de papel através de análise imediata. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, p. 284-297, 2014.

- Incerteza de Medição Revisitada.** Relatório Técnico Eurolab nº 1/2007. Eurolab, 2007. Disponível on-line em <https://eurolab-d.de/files/measurement_uncertainty_revisited_-_alternative_approaches_to_uncertainty_evaluation.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2025
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO).** ISO 16269-6:2014: ISO 16269-6: Statistical interpretation of data — Part 6: Determination of statistical tolerance intervals. 2 ed. Geneva: ISO, 2014.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC).** Periodic Table of Elements. Version 4 may. 2022.
- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas.** Curso de combustão industrial. São Paulo. [sn]. 2001.
- JCGM 100:2008 Avaliação de dados de medição** — Guia para a expressão da incerteza na medição . JCGM, 2008. Disponível on-line em <<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>>. Acesso em: 24 jun. 2025
- JCGM 200:2012, Vocabulário internacional de metrologia** — Conceitos básicos e gerais e termos associados (VIM) , 3^a edição. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP e OIML, 2012. Disponível online em <<http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>>. Acesso em: 24 jun. 2025.
- LAMAS, W. DE Q.; PALAU, J. C. F.; CAMARGO, J. R. DE.** Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 19, p. 200–207, 2013.
- Magalhães, Wellington & Maurício, Angelo & Pereira, Marcelo. (2011).** MAPA 2011 Manual de Garantia da Qualidade Analítica Resíduos e Contaminantes em Alimentos ISBN 978-85-7991-055-5.
- MONTEIRO, M. M.** Determinação do poder calorífico do carvão vegetal comercializado no centro da cidade de Patos-PB. AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMIÁRIDO, v. 15, n. 3, p. 176, 2019.
- MONTGOMERY. Douglas C. & RUNGER, George C.** Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editores S.A., segunda edição, Rio de Janeiro, 2003.
- MORETTIN, Pedro Alberto; BUSSAB, Wilton de Oliveira.** Estatística básica. 8. ed. São Paulo: Saraiva, 2013.

Moura, C. Uma avaliação das metodologias para determinação do poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos. Revista ciências exatas e tecnologia, v. 8,n. 8, p. 9-31, jul./2015.

MÜZEL, S. D; Poder calorífico da madeira de Eucalyptus grandis e da Hevea brasiliensis. Brazilian Journal of Biosystems Engineering, Tupã, v. 8, n. 2, p. 166–172, 2014. Disponível em: <<https://www.revistas.unoeste.br/index.php/bioeng/article/view/1054>>. Acesso em: 8 jun. 2025.

PAIVA, B. K. V. et al. Gerenciamento dos resíduos de poda urbana no município de Fortaleza-Ceará. Revista DAE, v. 70, n. 237, p. 92–99, 2022. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/361828718_Gerenciamento_dos_residuos_de_poda_urbana_no_municipio_de_Fortaleza-Ceara>. Acesso em: 15 de jul. 2025.

POLI, D. de C. R.; Uma avaliação das metodologias para determinação do poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos. Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, Anhanguera Educacional Ltda., v. 8, n. 8, p. 9–31, 2013. Disponível em: <<https://sare.anhembi.br/index.php/exatas/article/view/2217-8567-1-CE>>. Acesso em: 08 jun. 2025.

Verdiani, V. B., Yamaji, F. M., Lima, L., & Belini, G. B. (2025). Visão geral sobre o processo de coprocessamento na indústria do cimento no Brasil. Ambiente Construído, 25. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1590/s1678-86212025000100849>>.Acesso em: 20 jul. 2025

REBOUÇAS, A. DOS S. et al. Contexto ambiental e aspectos tecnológicos das graxarias no Brasil para a inserção do pequeno produtor na indústria da carne. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 39, n. suppl spe, p. 499–509, 2010

UNIVERSITY OF TARTU. Measurement Science in Chemistry. Disponível em: . Acesso em: 26 mai. 2025.