



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

**VALIDAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO E REVISÃO
DAS MELHORES CAPACIDADES DE MEDIÇÃO
DA UNIDADE DE REAÇÃO AO FOGO DO LNEC-EM:
ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO
BASEADO NA NORMA EN ISO 1716:2018**



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

VALIDAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO E REVISÃO DAS MELHORES CAPACIDADES DE MEDIÇÃO DA UNIDADE DE REAÇÃO AO FOGO DO LNEC-EM: ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO BASEADO NA NORMA EN ISO 1716:2018

Estudo realizado por solicitação do Departamento
de Edifícios do LNEC

Lisboa • outubro 2023

I&D INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO 334/2023 – CIC/NQM

Título

VALIDAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO E REVISÃO DAS MELHORES CAPACIDADES DE MEDIÇÃO DA UNIDADE DE REAÇÃO AO FOGO DO LNEC-EM: ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO BASEADO NA NORMA EN ISO 1716:2018

Autoria

CENTRO DE INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA

Álvaro Silva Ribeiro

Investigador Principal, Chefe do Núcleo de Qualidade Metrológica

Luís Filipe Lages Martins

Investigador Auxiliar, Núcleo de Qualidade Metrológica

Ricardo André Cardoso Mendes

Técnico Superior, Núcleo de Qualidade Metrológica

Catarina Isabel Ferreira Simões

Bolseira de Doutoramento, Núcleo de Qualidade Metrológica

Copyright © LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL, I. P.

AV DO BRASIL 101 • 1700-066 LISBOA

e-mail: lnec@lnec.pt

www.lnec.pt

Relatório 334/2023

Proc. 0904/1301/0797503

VALIDAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO E REVISÃO DAS MELHORES CAPACIDADES DE MEDIÇÃO DA UNIDADE DE REAÇÃO AO FOGO DO LNEC-EM: ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO BASEADO NA NORMA EN ISO 1716:2018

Resumo

O presente documento contém um enquadramento do procedimento e dos requisitos expostos na norma de referência EN ISO 1716:2018 dedicada à determinação do poder calorífico superior, o qual faz parte dos ensaios acreditados do LNEC realizados na Unidade de Reação ao Fogo (URF) do LNEC-EM. No conteúdo deste relatório encontra-se uma descrição do método aplicado, das condições para a sua execução, as grandezas de entrada incorporadas no modelo matemático, a quantificação das contribuições para o balanço de incertezas de medição, e as melhores capacidades de medição expressas nas estimativas de incertezas de medição do poder calorífico superior para um conjunto de produtos selecionados, representativos do intervalo de resultados de medição expectáveis para este ensaio e em condições especificadas.

Palavras-chave: Poder calorífico / Ensaio de reação ao fogo / Melhores capacidades de medição / Incerteza de medição

VALIDATION OF THE TESTING CONDITIONS AND REVISION OF THE BEST MEASUREMENT CAPABILITIES OF THE REACTION TO FIRE TESTING UNIT OF LNEC-EM: DETERMINATION OF THE GROSS HEAT OF COMBUSTION BASED ON THE STANDARD EN ISO 1716:2018

Abstract

This document contains a framework of the procedure and requirements set out in the EN ISO 1716:2018 dedicated to the determination of the gross heat of combustion, which is part of the LNEC accredited tests carried out at the Fire Reaction Laboratory (URF) of LNEC-EM. In the content of this report, there is a description of the method applied, the conditions to carry out its implementation, the input quantities considered for the mathematical model, the quantification of error contributions to the measurement uncertainty budget, and the best measurement capabilities expressed in the measurement uncertainty estimates of the gross heat of combustion value for a set of selected products, representative of the range of measurement results expected for this test and under the specified conditions.

Keywords: Heat of combustion / Reaction to fire testing / Best measurement capabilities / Measurement uncertainty

Índice

1	Introdução	1
2	Especificações do ensaio de determinação do poder calorífico baseado na norma EN ISO 1716:2018	3
2.1	Objetivo do ensaio	3
2.2	Princípio e método de ensaio	3
2.3	Instalações	7
2.4	Equipamentos de ensaio, materiais de referência e consumíveis	8
2.5	Amostragem da substância a ensaiar.....	10
3	Procedimento de ensaio de determinação do poder calorífico superior baseado na norma EN ISO 1716:2018	12
3.1	Ensaio preliminar de determinação do equivalente de água.....	12
3.2	Ensaio preliminar de determinação da quantidade de calor libertada pela combustão do papel de filtro.....	12
3.3	Procedimento de ensaio para determinação do poder calorífico superior do produto	13
4	Avaliação das melhores capacidades de medição no ensaio de determinação do poder calorífico	15
4.1	Breve introdução sobre a avaliação de incerteza de medição	15
4.2	Identificação e quantificação das fontes de incerteza de medição	16
4.2.1	Variação da temperatura da água no reservatório amovível.....	16
4.2.2	Capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba calorimétrica.....	16
4.2.3	Quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico na combustão	17
4.2.4	Quantidade de calor libertado pela combustão do fio metálico de ignição	17
4.2.5	Poder calorífico superior do ácido benzóico	18
4.2.6	Massa.....	18
4.2.7	Resumo da informação para o cálculo da incerteza de medição do poder calorífico superior do material a ensaiar.....	19
4.3	Determinação da incerteza de medição do poder calorífico superior pelo método de Monte Carlo.....	20
5	Considerações finais	25
	Referências bibliográficas	27

Índice de figuras

Figura 2.1 – Variação da temperatura da água no reservatório amovível durante o ensaio (EN ISO 1716; 2018).....	7
Figura 2.2 – Esquema e componentes principais de uma bomba calorimétrica (EN ISO 1716; 2018) ..	8
Figura 4.1 – Registo histórico da URF/LNEC-EM de estimativas experimentais para medição da capacidade térmica de um calorímetro.....	17
Figura 4.2 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o produto resina R192.....	22
Figura 4.3 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o produto tinta plástica	22
Figura 4.4 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o produto lã de rocha	23
Figura 4.5 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o papel de filtro	24

Índice de quadros

Quadro 4.1 – Variação da temperatura de água no reservatório amovível para diferentes produtos..	16
Quadro 4.2 – Resultados experimentais obtidos na URF pela combustão de ácido benzóico de referência e de trabalho de rotina	18
Quadro 4.3 – Componentes de incerteza considerado para o cálculo da incerteza de medição associada ao poder calorífico superior de produtos	19
Quadro 4.4 – Estimativas das grandezas de entrada consideradas na avaliação de incertezas por MMC para diferentes tipos de produtos.....	21
Quadro 4.5 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o produto resina R192	21
Quadro 4.6 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o produto tinta plástica.....	22
Quadro 4.7 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o produto lã de rocha	23
Quadro 4.8 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o papel de filtro	23
Quadro 5.1 – Síntese de resultados obtidos para a estimativa e para a incerteza associada à determinação do poder calorífico superior para três produtos e papel de filtro	25

1 | Introdução

No Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) coexistem diversas Unidades Operativas que desenvolvem uma atividade experimental relevante, enquadrada num Sistema de Gestão (da Qualidade) comum, onde se integram numa estrutura organizacional de natureza funcional, designada por LNEC – Ensaios e Metrologia (LNEC-EM).

Os ensaios laboratoriais desenvolvidos pelas Unidades Operativas do LNEC-EM incorporam, na sua maioria, a medição de grandezas físicas e, conseqüentemente, necessitam de evidenciar procedimentos e estudos que garantem o cumprimento dos requisitos da qualidade para a expressão dos resultados dessa medição, ou seja, das suas estimativas e respetivas incertezas.

O Núcleo de Qualidade Metrológica (NQM), inserido no Centro de Instrumentação Científica, é um setor do LNEC com competências atribuídas que visam promover estudos de caracterização metrológica, quer relacionados com métodos de ensaio e de calibração, quer com os instrumentos e sistemas de medição. A colaboração do NQM com outros setores do LNEC é traduzida na concretização de estudos de diferentes naturezas, destacando-se nessa diversidade estudos de avaliação das incertezas de medição associadas às grandezas (de entrada, intermédias e de saída) medidas em ensaios realizados pelas Unidades Operativas do LNEC-EM.

O presente estudo tem como objetivo identificar os principais requisitos metrológicos que se encontram definidos na norma (EN ISO 1716; 2018) aplicado em ensaios de determinação do poder calorífico superior de produtos, os quais são realizados pela Unidade de Reação ao Fogo, inserida hierarquicamente no Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios do LNEC. Tratando-se de uma Unidade Operativa integrada no Sistema de Gestão da Qualidade do LNEC-EM, o estudo apresentado permite cumprir um requisito normativo importante que decorre da aplicação da norma de referência (NP EN ISO/IEC 17025; 2018), onde se encontram os requisitos gerais de competência que os laboratórios de ensaio frente. e calibração devem respeitar.

O Método de ensaio de reação ao fogo designado por determinação do poder calorífico superior de um produto tem como objetivo principal submeter um determinado produto à combustão com recurso a um calorímetro contendo uma bomba calorimétrica, com condições controladas de ensaio, e medir o aumento da temperatura do meio, permitindo estimar a produção de calor associado à combustão da amostra do produto e de outros componentes sujeitos, em simultâneo, ao processo de combustão.

O poder calorífico (calor de combustão) de uma amostra pode ser definido (Parr; 2013) como o número de unidades de calor liberadas por uma unidade de massa de uma amostra quando sujeito à combustão na presença de oxigénio, num recipiente com volume constante. Na reação, a amostra e o oxigénio encontram-se à mesma temperatura. A grandeza poder calorífico (ou calor de combustão) que corresponde ao calor medido usando uma bomba calorimétrica que equivale ao calor libertado pela combustão de carbono e hidrogénio na presença de oxigénio, formando dióxido de carbono e água, e

inclui o calor libertado pela oxidação de outros elementos, como o enxofre, que podem estar presentes na amostra.

Atendendo à diversidade de produtos e de resultados de poder calorífico superior que se podem obter, o presente estudo considerou três tipos de produtos (resina, tinta plástica e lâ de rocha), considerados representativos do intervalo de resultados típicos que se observam. Da mesma forma, pelo facto de a realização do ensaio poder ser executada com o auxílio de substâncias (como o ácido benzóico) e componentes auxiliares como o fio metálico de ignição e o papel de filtro, foram consideradas essas alternativas no cálculo das melhores capacidades de medição, pretendendo-se que os resultados possam ser devidamente considerados pelo laboratório de acordo com a natureza de cada ensaio.

De acordo com a norma de ensaio, existem as seguintes referências suplementares a considerar:

- ISO 554:1976 – Standard atmospheres for conditioning and/or testing – specification.
- EN 13238:2010 – Reaction to fire tests for building products. Conditioning procedures and general rules for selection of substrates.
- ISO 13943:2017 – Fire safety – Vocabulary.

No que se refere à determinação das melhores capacidades de medição, estas refletem a qualidade da medição que se traduz na avaliação das incertezas de medição que se consegue obter nas melhores condições de ensaio. Este elemento assume particular importância, por se utilizar o valor da incerteza no contexto da avaliação da conformidade que, no caso presente, é aplicável na subsequente classificação dos produtos sujeitos a ensaio.

Refira-se, adicionalmente, que a revisão das incertezas de medição associadas à realização do ensaio na Unidade de Reação ao Fogo (URF) do LNEC-EM, que se promove neste estudo, se insere na revisão periódica que se desenvolve nas Unidades Operativas do LNEC-EM, cumprindo os requisitos da (NP EN ISO/IEC 17025; 2018), designadamente, quando existem atualizações da norma de ensaio que suporta a acreditação do ensaio, quando existem alterações nas condições de ensaio relacionadas com a alteração da incerteza associada à calibração dos equipamentos, modificação dos equipamentos de ensaio, alteração dos operadores que executam o ensaio ou outras condições que afetem a qualidade dos resultados da medição.

Os Capítulos que se seguem apresentam uma descrição das especificações da norma de referência adotada para este ensaio, elementos sobre a amostra experimental, uma breve descrição do procedimento de ensaio, os critérios de validação dos requisitos metrológicos de ensaio e a determinação das melhores capacidades de medição associadas a este ensaio, concluindo com a aplicação dos cálculos para os dados experimentais específicos da URF do LNEC-EM, assegurando o cumprimento dos requisitos para a acreditação deste ensaio no LNEC.

2 | Especificações do ensaio de determinação do poder calorífico baseado na norma EN ISO 1716:2018

2.1 Objetivo do ensaio

O ensaio descrito na norma (EN ISO 1716; 2018) tem como objetivo a determinação da grandeza designada por *poder calorífico superior* de uma substância sólida, visando atribuir-lhe uma classificação de reação ao fogo no âmbito da descrição que se encontra na norma (EN 13501-1; 2018).

Neste contexto, define-se como *calor de combustão*, Q , a energia térmica produzida pela combustão de uma unidade de massa de uma determinada substância (expressa em MJ/kg), e o poder calorífico superior (*pouvoir calorifique supérieur*), Q_{PCS} , como o calor de combustão de uma substância quando sujeita a uma combustão completa, e a água produzida encontra-se completamente em condensação em condições especificadas (expressa em MJ/kg).

Refira-se que a designação de *poder calorífico superior* se associa a um processo em que a combustão origina água no estado líquido, designando-se por poder calorífico inferior quando o processo de combustão origina água apenas no estado gasoso, podendo-se determinar a diferença entre ambas calculando a energia associada à vaporização na reação de combustão.

O ensaio de determinação do poder calorífico superior descrito na norma (EN ISO 1716; 2018) é efetuado por via indireta, aplicando a uma amostra de um dado material que se pretende ensaiar um processo de combustão completa num volume constante, contendo oxigénio sob pressão com um grau elevado de pureza. A determinação do poder calorífico resulta da observação do aumento de temperatura durante o processo de combustão.

2.2 Princípio e método de ensaio

O método de ensaio descrito na norma (EN ISO 1716; 2018) consiste em promover o ensaio de uma amostra de uma dada substância com determinada massa, a qual é sujeita à combustão em condições de referência, designadamente, num volume constante, com uma atmosfera controlada de oxigénio e usando uma bomba calorimétrica, cuja rastreabilidade se obtém pela via da calibração com um material de referência certificado, no caso, ácido benzóico. Nas condições de referência especificadas, o calor de combustão calcula-se com base no aumento da temperatura observada, considerando a perda de calor e o calor latente da água no estado de vapor.

A norma de referência refere que este método de ensaio permite determinar o calor de combustão para uma substância não considerando a variabilidade inerente ao produto ensaiado.

O poder calorífico define-se como a quantidade de energia interna existente numa determinada substância, podendo ser medido mediante a combustão completa da unidade de massa (ou de volume, quando se trata de meios gasosos) à pressão e temperatura constantes. Quantitativamente representa a entalpia mássica de combustão, cumprindo as seguintes condições (Martins, Ribeiro; 2008):

- as trocas de energia sob a forma de trabalho são nulas;
- as variações de energia cinética e potencial são desprezáveis; e
- os reagentes e os produtos da combustão verificam o cumprimento dos requisitos de temperatura de 25 °C e pressão de 1013,25 mbar.

A concretização prática do ensaio poder ser obtida por calorimetria, salientando-se que a (EN ISO 1716; 2018) identifica duas vias possíveis: calorimetria adiabática e calorimetria isotérmica. No contexto da URF, recorre-se à utilização de um calorímetro do tipo bomba calorimétrica de oxigénio, como se descreve na secção seguinte deste relatório. No calorímetro identificam-se dois componentes essenciais ao processo, uma bomba calorimétrica submersa em água num reservatório amovível; e um reservatório envolvente em cujo interior se faz a circulação de água a temperatura controlada.

O método de calorimetria adiabática procura assegurar que não existe transferência de calor entre o sistema e a sua vizinhança, sendo desenhado de forma a garantir que o calor exotérmico produzido por uma reação produz, de forma direta, o aumento da temperatura. A sua operação reflete-se no ajuste permanente da temperatura do reservatório envolvente para igualar a temperatura do reservatório amovível, evitando a transferência de calor entre ambos. A dificuldade desta operação contínua retira-lhe interesse comparativamente com o outro método citado, havendo novas tecnologias em que a automatização do processo se traduz em tecnologias emergentes.

O método de calorimetria isotérmica difere do anterior por se manter a temperatura do reservatório envolvente constante, evitando o seu controlo continuamente, observando-se o aumento da temperatura no reservatório amovível no decurso da combustão. Este processo experimental revela-se, também, mais rápido que o anterior, mas manifesta a desvantagem de permitir trocas térmicas entre os reservatórios do calorímetro que necessitam de correção, limitando a sua exatidão.

Os ensaios de determinação do poder calorífico superior realizados na URF recorrem ao método de calorimetria isotérmica, adotando um modelo matemático que inclui as mensurandas diretas:

- variação da temperatura da água no reservatório amovível após a combustão;
- capacidade térmica do conjunto constituído por reservatório amovível, água e bomba do calorímetro; e
- massa da amostra da substância ensaiada.

As mensurandas associadas a contributos de correção determinados pelas trocas de calor que ocorrem entre os reservatórios e as reações secundárias que são geradas no decurso da combustão da amostra (Martins, Ribeiro; 2008):

- quantidade de calor associada à formação de ácido nítrico, resultante da presença de azoto no ar que se encontra no reservatório apesar do enchimento com oxigénio, o qual, devido ao aumento da temperatura associado ao processo de combustão gera uma reação exotérmica em que o ácido nítrico (HNO_3) é um dos produtos da combustão;
- quantidade de calor associada à formação de ácido sulfúrico, resultante da presença de enxofre no meio, designadamente, associado aos materiais sujeitos a combustão, podendo produzir reações exotérmicas onde o ácido sulfúrico é um produto da reação química. Considera-se que

a composição química dos materiais de construção ensaiados tem uma componente de enxofre residual, a correção associada a esta reação é desprezável;

- quantidade de calor associada à combustão do fio de ignição, sendo este elemento parte dos componentes presentes na combustão, por fazer parte do circuito atravessado por uma corrente elétrica responsável pela ignição da amostra, a sua combustão contribui para a libertação de calor no processo de ensaio;
- quantidade de calor associada à combustão do papel de filtro, sendo este elemento outro dos componentes presentes na combustão, também contribui para o calor libertado na reação e, como tal, traduz-se numa correção a considerar no ensaio. A determinação da correção é efetua-se de forma experimental descrita adiante.
- Quantidade de calor associada à combustão da substância auxiliar de combustão, sendo este componente necessário para proceder à combustão completa da amostra, designadamente, quando a ignitabilidade desta é reduzida. A substância habitualmente utilizada é o ácido benzóico (C_6H_5COOH) com elevada pureza, sendo adequado por produzir uma reação completa na presença do oxigénio e de não possuir características higroscópicas.

Tendo em consideração o exposto, a relação funcional que determina o poder calorífico superior, é a seguinte:

$$Q_{PCS} = \frac{C \cdot \Delta T - Q_{HNO_3} - Q_w - Q_{PCS, C_6H_5COOH} \cdot m_{C_6H_5COOH} - Q_{PCS, p} \cdot m_p}{m_s} \quad (1)$$

em que,

- Q_{PCS} representa o poder calorífico superior ($J \cdot g^{-1}$);
- C representa a capacidade térmica do reservatório amovível, da água e da bomba calorimétrica ($J \cdot K^{-1}$);
- ΔT representa a variação da temperatura da água no reservatório amovível (K);
- Q_{HNO_3} representa a quantidade de calor libertado na reação de formação de ácido nítrico (J);
- Q_w representa a quantidade de calor libertado na reação de combustão do fio de ignição (J);
- Q_{PCS, C_6H_5COOH} representa o poder calorífico superior do ácido benzóico ($J \cdot g^{-1}$);
- $m_{C_6H_5COOH}$ representa a massa do ácido benzóico (g);
- $Q_{PCS, p}$ representa o poder calorífico superior do papel de filtro ($J \cdot g^{-1}$);
- m_p representa a massa do papel de filtro (g); e
- m_s representa a massa da amostra da substância a ensaiar (g).

Na norma de referência [3] a relação funcional toma a forma seguinte:

$$Q_{PCS} = \frac{E(T_m - T_i + c) - b}{m} \quad (2)$$

em que,

- Q_{PCS} representa o poder calorífico superior ($MJ \cdot kg^{-1}$);
- E representa o equivalente de água, traduzindo a capacidade térmica do reservatório amovível, da água e da bomba calorimétrica ($MJ \cdot K^{-1}$);

- T_i representa a temperatura inicial (K);
- T_m representa a temperatura máxima (K);
- b representa a correção do calor de combustão associada aos elementos consumidos durante a combustão, nomeadamente, o fio de ignição, o fio de algodão celulósico, o papel de filtro e o ácido benzóico ou o auxiliar de combustão (MJ);
- c representa o fator de correção de temperatura, associado às trocas de calor com o exterior (K), descrito mais em detalhe adiante; e
- m representa a massa da amostra da substância a ensaiar (kg).

A relação entre as equações (1) e (2) resultam de se considerar que: na equação (1) a grandeza capacidade térmica (C) equivale à grandeza designada por água equivalente (E); a grandeza $\Delta T = (T_m - T_i)$; e a correção associada aos elementos consumidos na combustão (b), equivale às correções discriminadas na equação (1).

Adicionalmente, refira-se que a norma (EN ISO 1716; 2018) indica que, caso não seja conhecido o poder calorífico de combustão do fio metálico de ignição relacionado com a massa do fio metálico consumido, devem ser considerados os seguintes valores:

- Níquel-crómio = 5,872 MJ/kg;
- Níquel = 4,10 MJ/kg;
- Ferro puro = 7,39 MJ/kg.

Relativamente ao cálculo da correção da temperatura para calorímetros isotérmicos associada a trocas de calor com o exterior, a norma de referência indica que o fator de correção é dado por:

$$c = (t - t_1) \cdot T_2 - t_1 \cdot T_1 \quad (3)$$

em que,

- t representa o tempo decorrido, em minutos ou fração de minuto desde o início do período principal (ver Fig. 2.1) até se atingir a temperatura máxima;
- t_1 representa o tempo decorrido, em minutos ou fração de minuto desde o início do período principal à temperatura T_0 (ver Fig. 2.1) até ao momento em que se atinge 6/10 do intervalo total de temperatura ($T_m - T_i$);
- T_2 representa o valor médio do decréscimo de temperatura no período final, em kelvin por minuto (ver Fig. 2.1); e
- T_1 representa o valor médio do crescimento de temperatura no período preliminar, em kelvin por minuto (ver Fig. 2.1).

A concretização do ensaio desenvolve-se em três fases associadas a três intervalos de tempo distintos associados à evolução da temperatura da água no reservatório amovível (Figura 2.1).

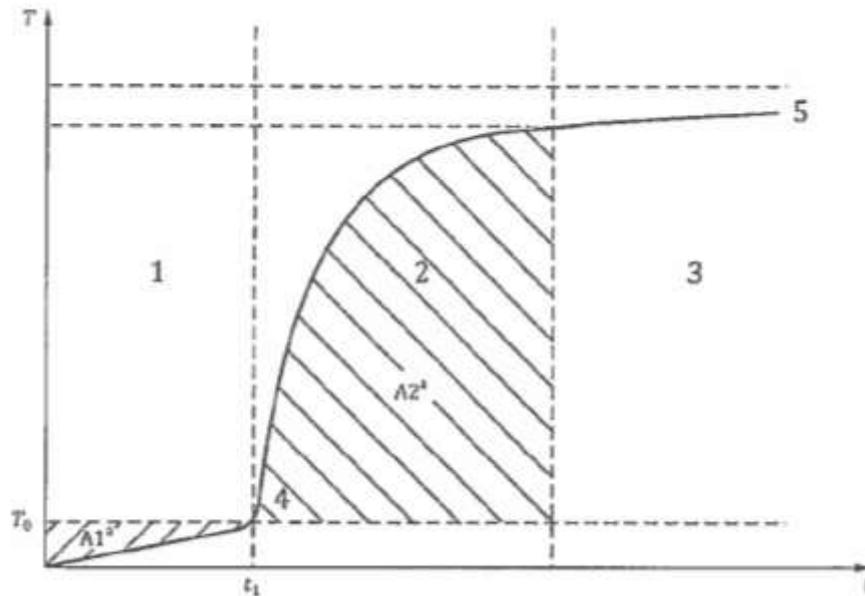


Figura 2.1 – Variação da temperatura da água no reservatório amovível durante o ensaio (EN ISO 1716; 2018)

Legenda:

- T Temperatura
- t Tempo
- 1 Período preliminar
- 2 Período principal
- 3 Período final
- 4 Ignição
- 5 Curva de temperatura vs. tempo do reservatório envolvente
- t_1 Tempo em que a temperatura do reservatório amovível é igual à temperatura do reservatório envolvente

A1 e A2 representam, respetivamente, as áreas da curva de temperatura vs. tempo situadas abaixo e acima da linha de temperatura T_0 (temperatura de equilíbrio onde se realiza a ignição da amostra). Refira-se, também, que a observação da variação de temperatura refere-se à diferença que corresponde a o período principal (referenciado como 2), em calorímetros isotérmicos mais recentes (como é o caso da URF) dispõe de um dispositivo automático de controlo determinando a correção de temperatura de compensação devido às trocas de calor entre os reservatórios.

2.3 Instalações

A sala laboratorial para realização dos ensaios requer o cumprimento de condições ambientais incluindo a temperatura no intervalo de valores dado por $(23 \pm 5) ^\circ\text{C}$ e a humidade relativa no intervalo de valores dado por $(50 \pm 20) \%$.

2.4 Equipamentos de ensaio, materiais de referência e consumíveis

A realização do ensaio utiliza uma bomba calorimétrica de acordo com o modelo apresentado na norma de referência (EN ISO 1716; 2018).

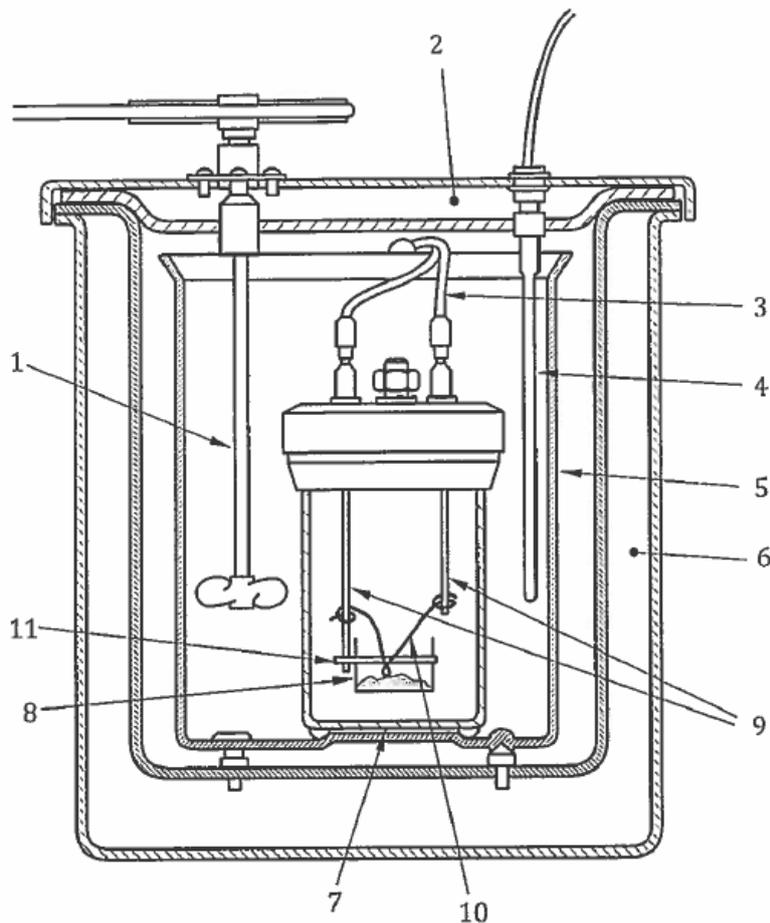


Figura 2.2 – Esquema e componentes principais de uma bomba calorimétrica (EN ISO 1716; 2018)

Legenda:

- 1 Agitador
- 2 Tampa do reservatório envolvente
- 3 Cabos de ignição
- 4 Termómetro
- 5 Recipiente calorimétrico
- 6 Reservatório envolvente
- 7 Bomba calorimétrica
- 8 Cadinho
- 9 Eléktodos
- 10 Fios de ignição
- 11 Suporte do cadinho

Em seguida, apresenta-se uma breve descrição dos componentes identificados na Figura 2.2, tendo em consideração os elementos que constam na norma de referência mencionada.

Reservatório envolvente – recipiente de parede dupla isolado termicamente em conjunto com a tampa, contendo água. As dimensões do reservatório devem permitir que exista, pelo menos, 10 mm de espaço em torno do recipiente calorimétrico, o qual deverá estar suportado na menor área possível de um material não condutor, preferencialmente em três pontos de contacto. No caso de um calorímetro isotérmico deve-se manter a temperatura da água do recipiente constante e as correções necessárias para esse efeito garantidas.

Recipiente calorimétrico – este recipiente deverá ser constituído por um contentor de metal polido permitindo acomodar a bomba calorimétrica, com dimensões que permitam a imersão desta na água.

De forma a prevenir as trocas de calor com o calorímetro, o eixo motriz deverá dispor de uma secção de transição na tampa do reservatório devidamente isolada termicamente. Admite-se o uso de um agitador magnético que possua um desempenho equivalente.

Termómetro – este equipamento deverá permitir uma resolução de 0,005 K. No caso de utilização de termómetros de líquido-em-vidro, a graduação (divisão) deverá ser de, pelo menos 0,01 K e deverá existir um meio óptico que permita a leitura (resolução) de 0,005 K. No caso da utilização de termómetros de líquido-em-vidro, deve-se dispor de um vibrador mecânico que permita eliminar o efeito do atrito na coluna de líquido do termómetro.

Cadinho – o cadinho deverá ser constituído em metal (platina, níquel, aço inox ou sílica), com uma base plana de diâmetro de 25 mm e uma altura compreendida entre 14 mm e 19 mm. Recomenda-se que a espessura seja, no caso de metal, de 1,0 mm, no caso de sílica, 1,5 mm.

Adicionalmente, a realização do ensaio requer os seguintes equipamentos:

Cronómetro – equipamento para medição de intervalos de tempo com resolução mínima de 1 segundo e uma exatidão pelo menos de 1 s por hora.

Fonte de potência elétrica – fonte de potência elétrica capaz de produzir uma tensão elétrica no circuito de ignição não superior a 20 V.

Manómetro de pressão com válvula de agulha – manómetro de pressão e válvula de agulha associadas ao circuito de fornecimento de oxigénio com capacidade de mostrar a pressão do gás na bomba calorimétrica, devendo possuir uma resolução de, pelo menos, 0,1 MPa.

Instrumentos de pesagem não-automáticos (balanças) – devem ser utilizados dois instrumentos de pesagem não-automáticos, um do tipo de balança analítica com resolução de, pelo menos, 0,1 mg; e uma balança com resolução de, pelo menos, 0,1 g.

Refira-se, ainda, a existência de um dispositivo para construir o “cigarro”, o qual deverá ser constituído por um molde e um mandril (não deverá ser em alumínio). A secção 5.9 da norma de referência para este ensaio (EN ISO 1716; 2018) descreve o procedimento para a formação do “cigarro” e para a sua colocação no cadinho onde se produz a combustão da amostra.

O último elemento referenciado consiste no dispositivo para preparação da pastilha de ácido benzóico quando o laboratório não dispõe de pastilhas pré-fabricadas.

No que se refere aos consumíveis, identificam-se os seguintes reagentes e materiais:

- água destilada ou desmineralizada;
- oxigénio pressurizado, com pureza $\geq 99,5\%$;
- ácido benzóico em pó ou pastilha, material de referência com certificado de calorimetria dispondo da indicação do seu poder calorífico de combustão;
- auxiliar de combustão, combustível com calor de combustão conhecido, usado para auxiliar o processo de combustão (por exemplo, óleo de parafina);
- papel de filtro para preparação do “cigarro”, com calor de combustão conhecido, e dimensões mínimas de 55 mm x 50 mm;
- fio metálico de ignição, constituído por ferro puro com 0,1 mm de diâmetro, admitindo-se outras composições, por exemplo, platina, níquel ou crómio, desde que se dê a rutura pela sua própria tensão quando se fecha o circuito de ignição e se conheça com rigor o calor de combustão do fio metálico. Recomenda-se que não exista contacto entre o fio metálico de ignição e o cadinho e, nesse caso, que o fio metálico seja envolvido em algodão (ver nota seguinte); e
- fio de algodão celulósico branco.

2.5 Amostragem da substância a ensaiar

Nesta secção apresenta-se, de forma sumária, alguns dos aspetos de destaque relacionados com os requisitos para a amostragens de materiais e substâncias prescritos na norma de referência para o ensaio (EN ISO 1716; 2018).

O ensaio deve contemplar os diferentes componentes que constituem o material objeto de avaliação. Assim, materiais heterogéneos devem permitir a separação dos seus componentes e, quando tal não for possível, o cliente deverá fornecer esses componentes separadamente.

Deverão ser adotados os procedimentos descritos na norma quando os materiais heterogéneos possuem faces superficiais distintas que não podem ser laminadas, adotando-se procedimentos de ensaio que contemplam a quantificação conjunta no que se refere à determinação do poder calorífico superior do conjunto ensaiado.

A amostra a ensaiar deve ser retirada do material de forma aleatória, em cinco partes, obtidas ao longo da sua espessura. Considera-se no caso de produtos homogéneos que a amostra recolhida deverá ser, no mínimo, de 50 g, e no caso de produtos heterogéneos, a massa mínima de cada componente não-substancial deverá ser de 10 g.

A norma de referência mencionada descreve o procedimento a adotar relativamente à secagem ou cura na preparação do material para ensaio, bem como, da aplicação de líquidos na presença de solventes. Na composição de filmes finos obtidos de produtos, é descrita a preparação da amostra visando a sua colocação no cadinho e o eventual uso de óleo de parafina para a combustão.

Adicionalmente, refere-se a necessidade de se determinar a densidade superficial da amostra de um produto com uma exatidão de 0,5 %, a qual deverá ser determinada para uma amostra com dimensões mínimas da sua área de 250 mm x 250 mm.

A amostra deve ser sujeita a um processo de esmerilhamento, promovendo a sua redução gradual até à produção da amostra final para o ensaio. A redução pode ser efetuada por diversos métodos, pretendendo-se obter uma amostra representativa do produto original com 0,5 g em pó fino. No caso de não se atingir este estado da matéria, ou se não for possível atingir a combustão completa usando o método do cadinho, o ensaio deverá ser realizado seguindo o método de preparação de um “cigarro” ou utilizando um ativador para a combustão, habitualmente, óleo de parafina.

O espécime da amostra em pó, o ácido benzóico e o papel de filtro devem estar sujeitos a um condicionamento de acordo com o prescrito nas normas EN 13238:2010 ou ISO 554:1976.

A amostra deverá ser constituída por cinco espécimes, três dos quais para a realização do ensaio e dois adicionais para validação dos resultados de ensaio se os requisitos do procedimento não forem cumpridos.

No que se refere à determinação da massa, é necessário assegurar a medição de:

- aproximadamente 0,5 g do material a ensaiar, com exatidão mínima de 0,1 mg;
- aproximadamente 0,5 g de ácido benzóico, com exatidão mínima de 0,1 mg;
- auxiliar da combustão, com exatidão mínima de 0,1 mg; e
- fio de ignição, fio de algodão e papel de filtro, se aplicável, com exatidão mínima de 0,1 mg.

3 | Procedimento de ensaio de determinação do poder calorífico superior baseado na norma EN ISO 1716:2018

3.1 Ensaio preliminar de determinação do equivalente de água

O ensaio preliminar de determinação do equivalente de água, E (em MJ/K), associado ao reservatório amovível, bomba calorimétrica e acessórios permite calcular a contribuição deste conjunto para o resultado do ensaio. De acordo com o disposto na norma de referência (EN ISO 1716; 2018), o ensaio efetua-se mediante a realização de cinco determinações do poder calorífico de combustão de pastilhas de ácido benzóico certificado de 0,4 g a 1,0 g.

O procedimento de operação do ensaio preliminar segue as seguintes etapas:

- a) preparar a amostra de ácido benzóico em pó, previamente pesado, recorrendo a processos apropriados ou à substância prefabricada;
- b) efetuar a pesagem da amostra preparada com uma exatidão mínima de 0,1 mg;
- c) colocar a amostra no cadinho;
- d) efetuar a ligação dos fios metálicos de ignição aos dois elétrodos; e
- e) promover o contacto dos fios metálicos de ignição enlaçados com a amostra.

O valor estimado do equivalente de água corresponderá ao valor médio das cinco determinações, expresso em MJ/K. Dever-se-á cumprir o critério que determina que cada resultado individual não deverá estar afastado mais do que 5% do valor médio de equivalente de água.

O procedimento apresentado deverá ser efetuado em intervalos regulares não superiores a dois meses ou quando alguma parte significativa do calorímetro for substituída. Recomenda-se a realização do ensaio em instalações cuja temperatura se mantenha estável num intervalo de variação de $\pm 2K$.

3.2 Ensaio preliminar de determinação da quantidade de calor libertada pela combustão do papel de filtro

A determinação da quantidade de calor libertada pela combustão do papel de filtro determina-se, de igual forma, recorrendo a ensaios preliminares, devendo ser realizada sempre que se adquire um lote deste material. A sua determinação efetua-se pela realização de cinco ensaios de determinação do poder calorífico superior em que a amostra é constituída por papel de filtro, traduzida pela relação funcional seguinte:

$$Q_{PCS,p} = \frac{c \cdot \Delta T - Q_{HNO_3} - Q_w}{m_p} \quad (4)$$

em que,

- $Q_{PCS,p}$ representa o poder calorífico superior do papel de filtro ($J \cdot g^{-1}$);

- C representa a capacidade térmica do reservatório amovível, da água e da bomba calorimétrica ($J \cdot K^{-1}$);
- ΔT representa a variação da temperatura da água no reservatório amovível (K);
- Q_{HNO_3} representa a quantidade de calor libertado na reação de formação de ácido nítrico (J);
- Q_w representa a quantidade de calor libertado na reação de combustão do fio de ignição (J); e
- m_p representa a massa do papel de filtro (g).

3.3 Procedimento de ensaio para determinação do poder calorífico superior do produto

O procedimento de ensaio contém as seguintes ações:

- Colocar a amostra no cadinho;
- Colocar o cadinho no suporte;
- Ligar os fios metálicos de ignição aos elétrodos e enlaçar os fios colocando-os em contacto com a amostra;
- Colocar o suporte no corpo da bomba calorimétrica (pode-se adicionar 1 mL de água desionizada no corpo da bomba calorimétrica para absorver gases ácidos libertados);
- Ajustar e apertar a tampa da bomba calorimétrica e promover as ligações à garrafa de oxigénio, abrindo cuidadosamente a válvula de forma a encher a bomba calorimétrica até se atingir uma pressão entre 3,0 MPa e 3,5 MPa sem retirar o ar do seu interior;
- Colocar a bomba calorimétrica no reservatório amovível;
- Introduzir no calorímetro uma quantidade de águas destilada ou desmineralizada suficiente para cobrir a parte superior da bomba calorimétrica e respetiva tampa. A quantidade de água deverá ser equivalente à utilizada no ensaio preliminar descrito na secção 3.1;
- Verificar que a bomba calorimétrica não tem fugas (visível pela presença de bolhas);
- Colocar o reservatório amovível no reservatório envolvente;
- Iniciar as operações de ensaio do calorímetro,
 - i. ligar o termómetro, o agitador e o cronómetro;
 - ii. aproximar a temperatura da água do reservatório amovível da temperatura do reservatório envolvente, com medições sucessivas em intervalos de pelo menos 1 min, com exatidão de $\pm 0,1$ K, durante 10 min. Considere esta temperatura como o valor inicial de temperatura, T_i ;
 - iii. fechar o circuito elétrico para iniciar a combustão;
 - iv. no caso de calorímetros adiabáticos, durante o aumento rápido da temperatura da água no reservatório amovível, a temperatura da água no reservatório envolvente deverá manter-se tão próxima quanto possível desta, e as duas temperaturas devem ter uma exatidão da ordem de $\pm 0,01$ K quando se aproximam do valor máximo de temperatura. A temperatura observada no reservatório amovível irá atingir, em minutos sucessivos, e pelo menos durante 10 minutos, um valor máximo (com uma exatidão de $\pm 0,01$ K), devendo ser considerado esse valor como a temperatura máxima, T_m ;

- v. remover a bomba calorimétrica do calorímetro e reduzir progressivamente a sua pressão interna;
- vi. abrir a bomba calorimétrica e verificar que ocorreu a combustão completa, designadamente, observando que não existe um depósito de fuligem dentro da bomba calorimétrica nem vestígios residuais de carbono no cadinho;
- vii. limpar e secar a bomba calorimétrica; e
- viii. se não tiver ocorrido a combustão completa, deverá realizar-se o ensaio aplicando um método alternativo de preparação, nomeadamente, incluindo um auxiliar de combustão ou aumentando a proporção de ácido benzóico.

4 | Avaliação das melhores capacidades de medição no ensaio de determinação do poder calorífico

4.1 Breve introdução sobre a avaliação de incerteza de medição

O ensaio de determinação do poder calorífico tem como referência a equação (1) que determina o valor da grandeza de saída a partir de um conjunto de grandezas de entrada, de acordo com uma relação funcional que cumpre os requisitos da aplicação do método ISO-GUM (JCGM 100; 2008).

A aplicação do método ISO-GUM visando a avaliação da incerteza de medição tem como ponto de partida a relação funcional com a forma:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (5)$$

onde y representa a grandeza de saída e x_i as N grandezas de entrada.

Obtendo-se uma estimativa da incerteza-padrão mediante a aplicação da lei de propagação de incertezas (6), simplificada para a expressão (7) assumindo que a componente de correlação entre as grandezas de entrada é desprezável ou nula:

$$u(y) = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$u(y) = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \right]^{1/2} \quad (7)$$

onde $u(x_i)$ representa as incertezas-padrão associadas às grandezas de entrada e $u(x_i, x_j)$ representa a covariância entre os valores observados de pares de grandezas de entrada.

A determinação da incerteza expandida (95%), $U_{95}(y)$, admite a representação da função de distribuição de probabilidade t-Student para a grandeza de saída, considerando a quantificação dos graus de liberdade associados a cada uma das componentes de incerteza das grandezas de entrada, ν_i , e determina a sua estimativa (descrita na equação 8) multiplicando a incerteza-padrão da grandeza de saída pelo fator de expansão, $t(\nu_{ef})$, determinado pela fórmula de Welch-Satterthwaite, conforme descrito em (JCGM 100:2008),

$$U_{95}(y) = t(\nu_{ef}) \cdot u(y) \quad (8)$$

Quando a distribuição de probabilidade t-student converge para a distribuição de probabilidade normal, o que se verifica quando o número de graus de liberdade efetivos é superior a 50, pode-se aplicar a relação em que o fator de expansão é de 2,05 e a equação (8) toma a forma (9) que se segue.

$$U_{95}(y) = 2,05 \cdot u(y) \quad (9)$$

O método descrito conduz a resultados exatos quando o modelo é linear, podendo conduzir a resultados aproximados quando se verifica a existência de não linearidade. No caso do modelo exposto

na equação (1), a existência de um rácio pode determinar essa situação, sendo aconselhável, nesses casos, adotar um método de simulação numérica para obter a propagação das distribuições de probabilidade associadas às grandezas de entrada. O método descrito em (JCGM 101; 2008) é baseado na aplicação de um método de Monte Carlo (MMC), o qual se revela adequado para modelos matemáticos não-lineares podendo ser usado para validar os resultados obtidos pelo ISO-GUM nestas circunstâncias. A aplicação do MMC no estudo presente é descrita na secção 4.3 deste relatório.

4.2 Identificação e quantificação das fontes de incerteza de medição

4.2.1 Variação da temperatura da água no reservatório amovível

A *variação da temperatura da água no reservatório amovível* é determinada com recurso a um conjunto de ensaios experimentais nos quais foi efetuada a combustão de diversas amostras de substâncias e materiais com diferentes valores de poder calorífico superior.

Estes valores, apresentados previamente em (Martins e Ribeiro, 2008) e apresentados no Quadro 4.1, evidenciam uma dispersão estimada pelo desvio-padrão experimental da média equivalente para os diversos produtos, permitindo adotar uma estimativa majorada para a *variação da temperatura da água no reservatório amovível* correspondente a 0,015 K. No que se refere à função de distribuição de probabilidade (FDP) considerada representativa, admite-se que é uma distribuição de probabilidade t de Student com 7 graus de liberdade (uma vez que o estudo foi baseado na realização de oito ensaios independentes). A correção para uma distribuição normal, considerando o fator de expansão para 7 graus de liberdade efetivos (2,36/2,05) corresponde a 0,017 K.

Quadro 4.1 – Variação da temperatura de água no reservatório amovível para diferentes produtos

Material de ensaio	Resina R192	Tinta plástica	Lã de rocha
	2,762	0,810	1,345
Variação de temperatura / K	2,765	0,783	1,364
	2,785	0,792	---
Valor médio / K	2,770	0,795	1,354
Desvio-padrão experimental da média / K	0,009	0,010	0,013
Desvio-padrão experimental da amostra / K	0,012	0,013	0,013

4.2.2 Capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba calorimétrica

A determinação da componente de incerteza associada à capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba calorimétrica, considera como informação de referência a que é apresentada pelo fabricante do calorímetro, que indica $(10\ 048 \pm 63) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (Parr; 1999).

De acordo com o registo histórico do laboratório relativamente a esta grandeza, exposto na Figura 4.1, os valores experimentais encontram-se no intervalo indicado. Admite-se, neste caso, a adoção de uma FDP normal, cujos limites indicados pelo fabricante correspondem a um intervalo de confiança de 99%.

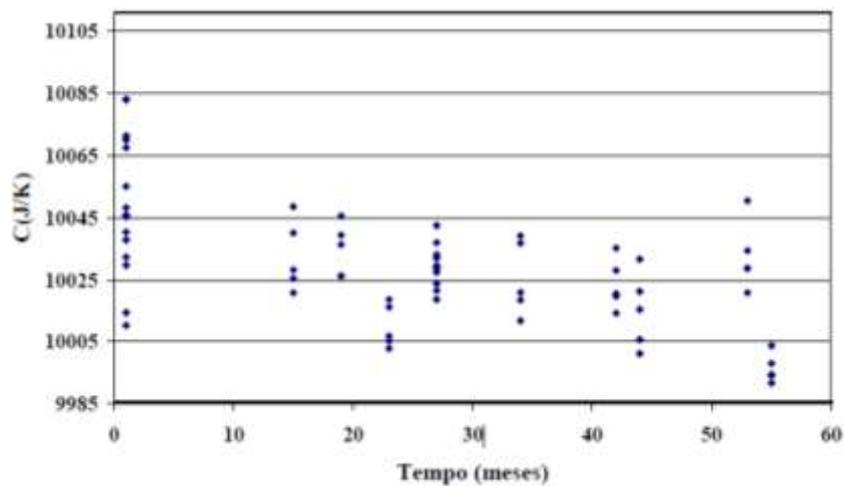


Figura 4.1 – Registo histórico da URF/LNEC-EM de estimativas experimentais para medição da capacidade térmica de um calorímetro

4.2.3 Quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico na combustão

De acordo com o procedimento interno de ensaio da URF (ES2, 2007), a quantidade de calor libertada pela formação de ácido nítrico durante a combustão é de 42 J e uma variação estimada, associada a esta correção, de ± 13 J, sendo estes valores mencionados na documentação do fabricante (Parr; 1999).

A representatividade desta contribuição para a incerteza de medição é obtida mediante a adoção de uma FDP normal em que se admite que o erro total corresponde aos limites simétricos do intervalo de confiança de 99%.

4.2.4 Quantidade de calor libertado pela combustão do fio metálico de ignição

A determinação da quantidade de calor libertado pela combustão do fio metálico de ignição poderá ser estimada de acordo com a informação do fabricante do calorímetro ou mediante a aplicação de um procedimento experimental conforme disposto no procedimento de ensaio. No caso presente foi adotada a informação declarada pelo fabricante do calorímetro que indica um valor de 63 J com uma variação de ± 21 J.

De forma idêntica à contribuição anterior, a representatividade desta contribuição para a incerteza de medição é obtida mediante a adoção de uma FDP normal em que se admite que o erro total corresponde aos limites simétricos do intervalo de confiança de 99%.

4.2.5 Poder calorífico superior do ácido benzóico

A utilização de ácido benzóico como auxiliar de combustão requer que seja contabilizada a sua contribuição associada ao seu poder calorífico superior, como componente de incerteza de medição no processo em causa.

O procedimento experimental realizado pela URF/LNEC-EM visando a quantificação desta contribuição procurou avaliar a dispersão associada a estimativas do poder calorífico superior de amostras de ácido benzóico de referência (com 100 % de pureza – no caso real, corresponde a 99,9996 % de pureza), $s[Q_{PCS,C_6H_5COOH,100\%}]$, com amostras de ácido benzóico de trabalho de rotina (próxima de 99,5 % de pureza), $s[Q_{PCS,C_6H_5COOH,99,5\%}]$. No laboratório, o ácido benzóico de referência (com 99,9996 % de pureza), possui um poder calorífico superior declarado (como material de referência certificado) (NIST, 2004) de $(26\,434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados obtidos experimentalmente encontram-se expostos no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Resultados experimentais obtidos na URF pela combustão de ácido benzóico de referência e de trabalho de rotina

Grau de pureza do ácido benzóico	99,9996 %	99,5 %
Número de observações experimentais	5	5
Resultados experimentais de poder calorífico superior / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26 354	26 469
	26 168	26 512
	26 290	26 394
	26 225	26 183
	26 174	26 370
Valor médio / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26 242	26 386
Desvio-padrão experimental da média / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	35	57
Desvio-padrão experimental da amostra / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	79	127

Tendo em consideração os resultados obtidos para o desvio-padrão experimental da amostra, considerou-se que se poderia adotar uma FDP normal com uma incerteza-padrão de medição do poder calorífico superior associado ao grau de pureza do ácido benzóico de $\pm 100 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

4.2.6 Massa

A medição da massa efetua-se para diversas substâncias e materiais utilizados no ensaio, designadamente, a amostra de ensaio, o ácido benzóico e o papel de filtro. O contributo para a incerteza de medição resultante do processo de pesagem inclui o conjunto de fontes de incerteza habitualmente associadas a instrumentos de pesagem não-automáticos, onde se inclui: a calibração; a resolução; a repetibilidade; a linearidade; a excentricidade e a reversibilidade.

A quantificação dos contributos parcelares decorre para a maioria destas, em regra, de se adotarem distribuições de probabilidade uniformes, cujos limites são dados pelos valores máximos de erro associados a cada uma das fontes mencionadas. No conjunto mencionado, a repetibilidade, obtida experimentalmente na calibração do instrumento de pesagem em causa, resulta da determinação de um desvio-padrão experimental da média, razão pela qual, neste caso, se adota uma FDP normal cuja dispersão é dada pelo desvio-padrão que se encontra habitualmente apresentado no certificado de calibração do instrumento de pesagem utilizado.

No caso da quantificação do contributo associado à calibração, tratando-se de uma incerteza de medição combinada, também se adota uma FDP normal, sendo o valor a considerar a incerteza-padrão obtida na calibração e calculada com base na incerteza expandida declarada no certificado de calibração respetivo.

4.2.7 Resumo da informação para o cálculo da incerteza de medição do poder calorífico superior do material a ensaiar

No Quadro 4.3 apresenta-se uma síntese da informação associada à identificação das fontes de incerteza consideradas, as FDP adotadas e a respetiva parametrização, de acordo com o descrito nas secções anteriores. Esta informação serve de base ao cálculo subsequente da incerteza de medição associada ao poder calorífico superior, cujo procedimento e resultados constam da próxima secção.

Quadro 4.3 – Componentes de incerteza considerado para o cálculo da incerteza de medição associada ao poder calorífico superior de produtos

Componente de incerteza	Descrição	FDP	Parâmetros da FDP
$\delta C / J \cdot K^{-1}$	Variação da temperatura da água do reservatório amovível	Normal	$(10\,048 \pm 21) J \cdot K^{-1}$
$\delta \Delta T / K$	Capacidade térmica	Normal	0,017 K
$\delta Q_{HNO_3} / J$	Quantidade de calor libertado pela formação do ácido nítrico	Normal	$(42 \pm 4) J$
$\delta Q_w / J$	Quantidade de calor libertado pela combustão do fio de ignição	Normal	$(63 \pm 7) J$
$\delta Q_{PCS, C_6H_5COOH} / J \cdot g^{-1}$	Poder calorífico superior do ácido benzóico	Normal	$(26\,386 \pm 100) J \cdot g^{-1}$
$\delta m_{C_6H_5COOH} / g$	Calibração	Normal	$7 \cdot 10^{-5} g$
	Resolução	Uniforme	$\pm 5 \cdot 10^{-5} g$
	Repetibilidade	Normal	$7 \cdot 10^{-5} g$
	Linearidade	Uniforme	$\pm 1 \cdot 10^{-4} g$
	Excentricidade	Uniforme	$\pm 1 \cdot 10^{-4} g$
	Reversibilidade	Uniforme	$\pm 5 \cdot 10^{-5} g$

4.3 Determinação da incerteza de medição do poder calorífico superior pelo método de Monte Carlo

A determinação da incerteza de medição usando um MMC, resulta deste método permitir promover a combinação de FDP para obtenção de distribuições de probabilidade das grandezas de saída independentemente da natureza linear ou não-linear dos modelos matemáticos envolvidos. O MMC encontra-se descrito no documento orientador do BIPM (JCGM 101; 2008), descrevendo o procedimento, os critérios e condições para a sua aplicação na avaliação de incertezas.

O procedimento de simulação e análise numérica segue um conjunto de etapas descritas de forma simplificada nos pontos seguintes:

- geração de séries de números pseudoaleatórios com distribuição de probabilidade uniforme, no intervalo [0,1];
- conversão numérica das séries geradas em séries com distribuição de probabilidade pretendida para cada grandeza de entrada, de acordo com os parâmetros de cada FDP e a estimativa de cada grandeza de entrada;
- combinação algébrica das séries de acordo com o modelo matemático que relaciona as grandezas de entrada e intermédias com a(s) grandeza(s) de saída;
- ordenação da sequência numérica associada à grandeza de saída;
- determinação do valor médio da grandeza de saída e de intervalos de confiança (intervalos de incerteza de medição), a partir dos percentis que definem esse intervalo, na série ordenada da grandeza de saída;
- validação do nível de exatidão dos percentis que determinam os intervalos de incerteza; e
- expressão do resultado da medição constituído pela estimativa (valor médio) da grandeza de saída e da sua incerteza, em regra, a incerteza de medição expandida para um intervalo de confiança de 95 %.

No que se refere ao processo de simulação numérica foi utilizado o software RStudio® e os algoritmos pré-estabelecidos para a geração de números pseudoaleatórios, bem como bibliotecas deste software e rotinas desenvolvidas pelos autores.

As simulações desenvolvidas abrangem a gama de medição habitual para determinação do poder calorífico superior, desde 0 MJ·kg⁻¹ a 30 MJ·kg⁻¹. Para esse efeito, foram considerados os seguintes materiais: resina R192; tinta plástica; e lâ de rocha. Nestes, a lâ de rocha é o único material ensaiado que requer a utilização de uma substância auxiliar de combustão, no caso, o ácido benzóico, tendo sido considerada a sua contribuição nas simulações numéricas.

A possibilidade de utilização, nalguns contextos experimentais, de papel de filtro conduziu a que se tenha efetuado uma avaliação da incerteza de medição do poder calorífico superior associado a este componente, usando o MMC. Nos casos em que o papel de filtro seja utilizado, dever-se-á considerar a sua contribuição no cálculo global.

O Quadro 4.4 resume os valores de estimativas das grandezas consideradas no processo de simulação numérica, necessários para gerar as FDP respetivas.

Quadro 4.4 – Estimativas das grandezas de entrada consideradas na avaliação de incertezas por MMC para diferentes tipos de produtos

Grandezas / Produtos	Resina R192	Tinta plástica	Lã de rocha	Papel de filtro
$C / J \cdot K^{-1}$	10 048	10 048	10 048	10 048
$\Delta T / K$	2,762	0,810	1,345	0,315
Q_{HNO_3} / J	42	42	42	42
Q_w / J	63	63	63	63
$Q_{PCS, C_6H_5COOH} / J \cdot g^{-1}$	---	---	26 386	---
$m_{C_6H_5COOH} / g$	---	---	0,464 6	---
m_s / g	1,002 1	1,002 9	0,509 3	0,191 3

Os resultados que são apresentados em seguida foram obtidos por simulação numérica de Monte Carlo, desenvolvidas no software RStudio®, considerando os quatro tipos de produtos que se encontram no Quadro 4.4, com séries numéricas de dimensão de 10^6 valores para cada grandeza de entrada.

Para cada tipo de produto apresentam-se, em seguida, os Quadros respetivos, os quais contêm os contributos das grandezas e o resultado obtido para o poder calorífico superior, adotando as distribuições de probabilidade normais e uniformes, obtidas por simulação numérica usando o MMC.

Quadro 4.5 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o produto resina R192

Grandezas	Estimativa	Incerteza-padrão
$C / J \cdot K^{-1}$	10 048	21
$\Delta T / K$	2,762	0,017
Q_{HNO_3} / J	42	4
Q_w / J	63	7
m_s / g	1,002 1	$1 \cdot 10^{-4} g$
$Q_{PCS} / MJ \cdot kg^{-1}$	27,6	0,18

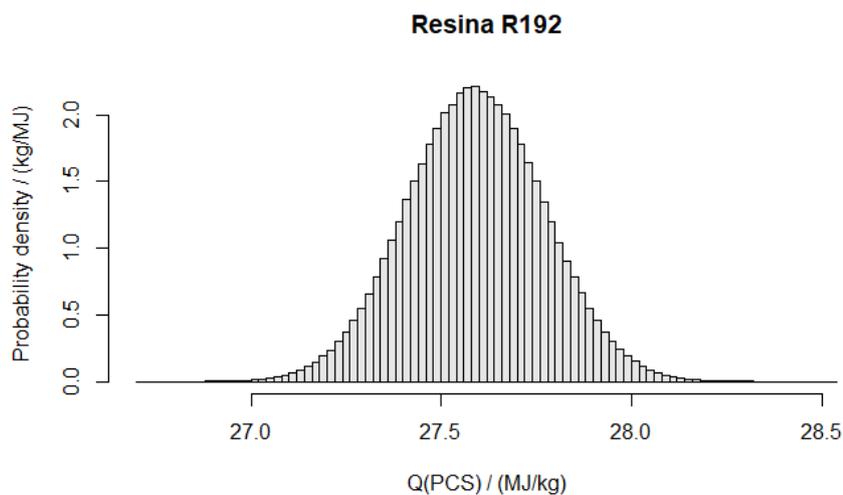


Figura 4.2 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o produto resina R192

Quadro 4.6 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o produto tinta plástica

Grandezas	Estimativa	Incerteza-padrão
$C / J \cdot K^{-1}$	10 048	21
$\Delta T / K$	0,810	0,017
Q_{HNO_3} / J	42	4
Q_w / J	63	7
m_s / g	1,002 9	$1.4 \cdot 10^{-4} g$
$Q_{PCS} / MJ \cdot kg^{-1}$	8,0	0,14

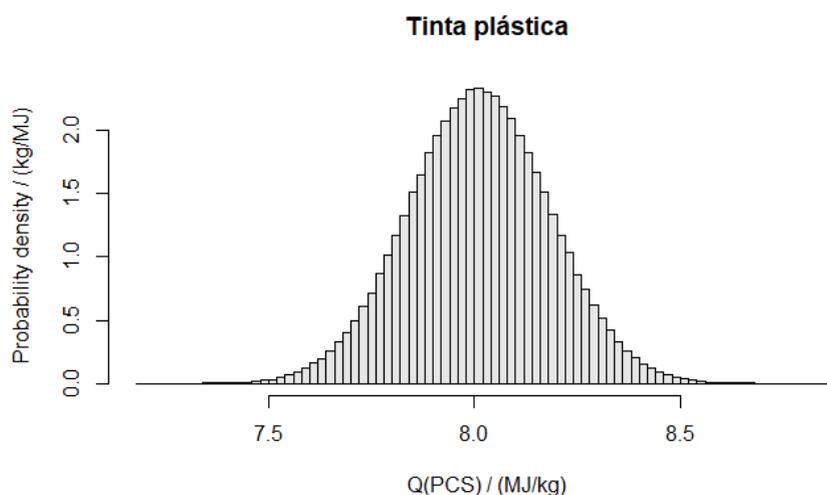


Figura 4.3 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o produto tinta plástica

Quadro 4.7 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o produto lâ de rocha

Grandezas	Estimativa	Incerteza-padrão
$C / J \cdot K^{-1}$	10 048	21
$\Delta T / K$	1,345	0,017
Q_{HNO_3} / J	42	4
Q_w / J	63	7
$Q_{PCS, C_6H_5COOH} / J \cdot g^{-1}$	26 386	98
$m_{C_6H_5COOH} / g$	0,494 6	$1.4 \cdot 10^{-4} g$
m_s / g	0,509 3	$1.4 \cdot 10^{-4} g$
$Q_{PCS} / MJ \cdot kg^{-1}$	8,0	0,14

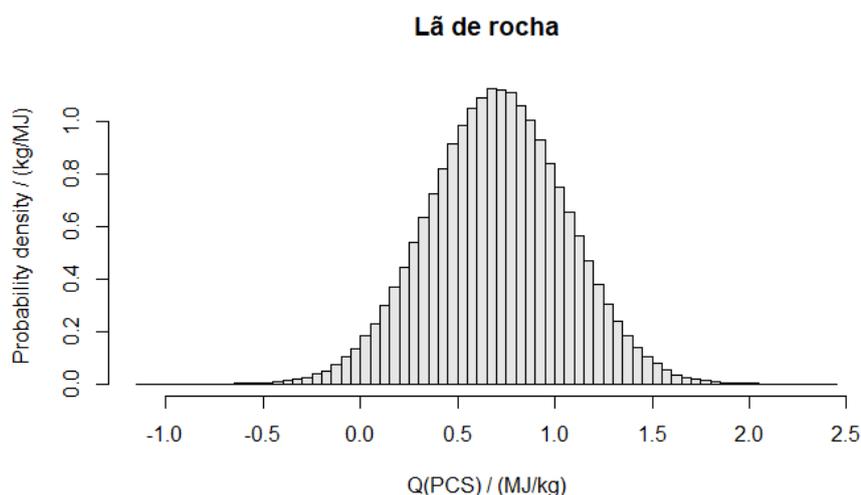


Figura 4.4 – Função densidade de probabilidade de QPCS obtido por MMC para o produto lâ de rocha

Quadro 4.8 – Contributos para a avaliação de incerteza do poder calorífico superior e resultados da simulação usando MMC para o papel de filtro

Grandezas	Estimativa	Incerteza-padrão
$C / J \cdot K^{-1}$	10 048	21
$\Delta T / K$	0,315	0,017
Q_{HNO_3} / J	42	4
Q_w / J	63	7
m_s / g	0,191 3	$1.4 \cdot 10^{-4} g$
$Q_{PCS} / MJ \cdot kg^{-1}$	16,0	0,9

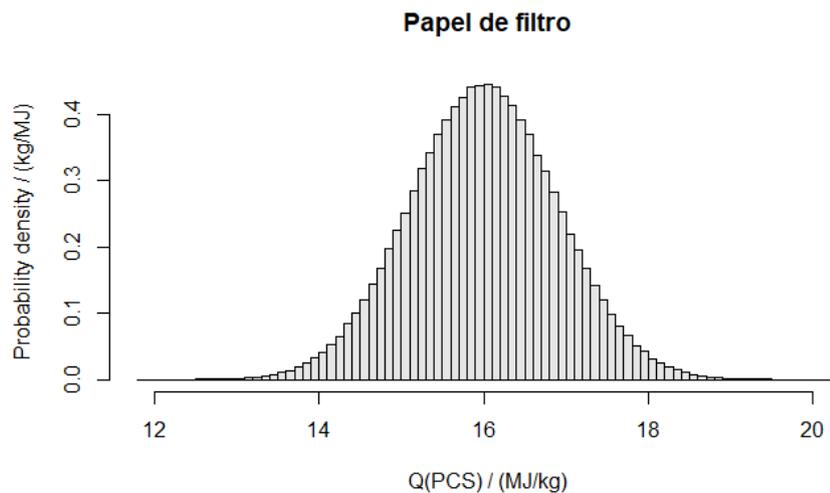


Figura 4.5 – Função densidade de probabilidade de Q_{PCS} obtido por MMC para o papel de filtro

5 | Considerações finais

O presente estudo foi desenvolvido no contexto da atividade desenvolvida pelo NQM inserido no Centro de Instrumentação Científica do LNEC de consultoria avançada prestada às Unidades laboratoriais do LNEC-EM, as quais necessitam evidenciar procedimentos e estudos que assegurem o cumprimento dos requisitos da qualidade para a expressão dos resultados dessa medição, ou seja, das suas estimativas e respetivas incertezas de medição.

Neste enquadramento, o estudo permitiu identificar os principais requisitos metrológicos que se encontram definidos na norma (EN ISO 1716; 2018) aplicável ao ensaio de determinação do poder calorífico superior de produtos, realizada pela URF, inserida hierarquicamente no Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios do LNEC. Tratando-se de uma Unidade Operativa integrada no Sistema de Gestão da Qualidade do LNEC-EM este estudo permite que esta Unidade possa cumprir o requisito normativo que decorre da aplicação da norma de referência (NP EN ISO/IEC 17025; 2018), tratando-se de um ensaio acreditado.

O Quadro 5.1 apresenta o resumo dos resultados obtidos para os diferentes produtos ensaiados, considerando-se que os valores apresentados para as respetivas incertezas podem ser adotados como referência para o intervalo de resultados obtidos neste ensaio.

Quadro 5.1 – Síntese de resultados obtidos para a estimativa e para a incerteza associada à determinação do poder calorífico superior para três produtos e papel de filtro

Material	Estimativa / MJ·kg ⁻¹	Incerteza-padrão / MJ·kg ⁻¹	Incerteza-padrão Relativa / %	Incerteza expandida 95 % / MJ·kg ⁻¹
Resina R192	27,6	0,18	0,7	0,36
Tinta plástica	8,0	0,14	1,8	0,28
Lã de rocha	0,70	0,35	50	0,70
Papel de filtro	16,0	0,9	5,6	1,8

Os resultados expostos traduzem, no caso da resina R192 e da tinta plástica, um nível de incerteza de acordo com o expectável e cumprindo os valores expectáveis para o ensaio realizado sem componentes auxiliares da combustão. No caso do produto lã de rocha, o elevado resultado de incerteza resulta da incorporação da componente de incerteza associada ao ácido benzóico (material de referência certificado com grau de pureza de 99,5 %). Nos casos em que é necessário recorrer ao papel de filtro, o acréscimo de incerteza também é significativo, embora com impacto inferior ao da inclusão de ácido benzóico.

Acresce referir que a validação da aplicação do MMC na avaliação de incertezas resulta da quantificação da incerteza associada aos percentis que suportam a determinação dos intervalos de

incerteza, verificando-se que estes têm uma magnitude inferior ao critério numérico habitualmente utilizado em simulações numéricas deste tipo, conforme descrito no guia BIPM (JCGM 101; 2008).

Os resultados apresentados são válidos para os ensaios realizados pela URF do LNEC-EM enquanto os equipamentos, padrões e materiais de referência mantiverem as condições determinadas pelos documentos mencionados neste relatório, nomeadamente, certificados de calibração e estudos e ensaios metrológicos. A alteração das condições metrológicas (por exemplo, pela recalibração, por substituição de equipamentos e de materiais de referência, e realização de estudos de caracterização metrológica ou de validação do método) poderá requerer a reavaliação dos resultados obtidos para as melhores capacidades de medição em duas circunstâncias: caso se verifique a redução de valores associados a contributos de incerteza e o laboratório entenda dever promover a sua revisão para melhorar a sua declaração de desempenho metrológico, ou se os contributos para o cálculo da incerteza forem superiores aos considerados, sendo nesse caso imperativo efetuar a sua revisão e promover a alteração da sua declaração de desempenho metrológico.

Lisboa, LNEC, setembro de 2023

VISTO

AUTORIA

O Diretor do Centro de Instrumentação Científica



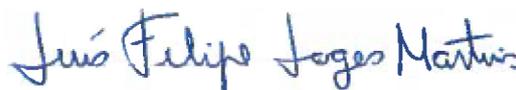
João Carlos Viegas



Álvaro Silva Ribeiro

Investigador Principal

Chefe do Núcleo de Qualidade Metrológica



Luís Filipe Lages Martins

Investigador Auxiliar



Ricardo André Cardoso Mendes

Técnico Superior



Catarina Isabel Ferreira Simões

Bolseira de Doutoramento

Referências bibliográficas

- EN 13238:2010 – **Reaction to fire tests for building products - Conditioning procedures and general rules for selection of substrates**. CEN (Comité Européen de Normalisation), 2010.
- EN 13501-1:2018 – **Fire classification of construction products and building elements - Part 1: Classification using data from reaction to fire tests**. CEN (Comité Européen de Normalisation), 2018.
- EN ISO 1716:2018 – **Reaction to fire tests for products — Determination of the gross heat of combustion (calorific value)**. ISO (International Organization for Standardization), 2018.
- ES2, 2007 – **Determinação do Poder Calorífico – Procedimentos gerais (versão 1)**, Lisboa (Portugal). Laboratório Nacional de Engenharia Civil – Laboratório de Ensaios de Reação ao Fogo (LNEC-LERF), janeiro de 2007.
- ISO 554:1976 – **Standard atmospheres for conditioning and/or testing — Specifications**. International Organization for Standardization (ISO). 1976.
- JCGM 100:2008 – **Evaluation of measurement data. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections)**. Joint Committee for Guides in Metrology, 2008.
- JCGM 101:2008 – **Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method**. Joint Committee for Guides in Metrology, 2008.
- JESSUP, R.S., 1960 – **Precise Measurement of Heat Combustion with a Bomb Calorimeter**. U.S. Bureau of Standards Monograph No. 7. US Government Printing Office, Washington, D.C. 1960.
- MARTINS, L.; RIBEIRO, A. S., 2008 – **Caracterização Metrológica e Avaliação de Incertezas no Laboratório de Ensaios de Reação ao Fogo (LNEC/LERF). Ensaio de Determinação do Poder Calorífico**. LNEC – Proc. 1104/532/00660. Relatório 168/2008 – CIC/NQM.
- NIST CERTIFICATE OF ANALYSIS, 2004 – **Standard Reference Material 39j – Benzoic Acid Calorimetric Standard**, Gaithersburg (E.U.A.). National Institute of Standards and Technology (NIST). 2004.
- NP EN ISO/IEC 17025:2018 – **Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração**. Instituto Português da Qualidade, 2018.
- PARR INSTRUMENTS COMPANY, 1999 – **Calorimeter Operating Instruction Manual**. Isoperibol Bomb Calorimeter, 1266, nº. 367M, Moline, Illinois (E.U.A.) Parr Instrument Company. 1999.
- PARR INSTRUMENTS COMPANY, 2013 – **Introduction to Bomb Calorimetry**, Moline, Illinois (E.U.A.). 2013.



www.lnec.pt

AV DO BRASIL 101 • 1700-066 LISBOA • PORTUGAL
tel. (+351) 21 844 30 00
lnec@lnec.pt www.lnec.pt