

LÍVIA DOMINGOS BARBOSA

**CROMATOGRAFIA GASOSA APLICADA NA
ANÁLISE DE GASES DE PIRÓLISE DE
*EUCALYPTUS UROPHYLLA***



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2018

LÍVIA DOMINGOS BARBOSA

**CROMATOGRAFIA GASOSA APLICADA NA ANÁLISE
DE GASES DE PIRÓLISE DE EUCALYPTUS
UROPHYLLA**

Trabalho de Conclusão de Curso

apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **BACHAREL EM ENGENHARIA MECÂNICA.**

Área de Concentração: Área de Concentração: Transferência de Calor e Massa.

Orientador: Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho.

UBERLÂNDIA - MG

2018

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus por ter me mantido firme nessa longa jornada.

À minha família por prover as condições e o suporte necessários para que eu me graduasse, e por sempre buscarem o melhor para mim.

Ao meu namorado Júlio por me incentivar, me apoiar, acreditar nas minhas capacidades, comemorar minhas vitórias, estar sempre disposto a me ajudar, e me fazer acreditar que sou maior que meus fracassos.

Ao meu professor orientador Solidônio pela oportunidade de fazer a minha Iniciação Científica e o Estágio, pela paciência, por sempre me ouvir, me ajudar e colocar a minha graduação em primeiro lugar.

Aos meus amigos Aline, Geisa, Hélio, Henrique, Morgana, Paula, Raianne, Vanessa e tantos outros, por estarem sempre presentes, por tonarem meus dias mais leves e divertidos, sem deixarem de ser críticos e desejarem sempre o meu bem.

À todas as pessoas que fazem parte do LTCM ou já passaram pelo laboratório, em especial à Ivana e ao Rogério.

A todos os funcionários da FEMEC, ao corpo docente e principalmente às professoras doutoras Elaine e Ana Marta, ambas coordenadoras durante o período em que fui aluna, por colocarem o melhor de si em seu trabalho para que nós alunos possamos ter as melhores condições de aprendizagem possíveis e por olharem para nós não só como um número de chamada, mas como seres humanos que muitas vezes necessitam de uma palavra de conforto e incentivo perante as dificuldades enfrentadas no curso.

Não posso me esquecer da Prof.^a Dr.^a Vera Lúcia, coordenadora do curso de Engenharia Mecatrônica, que apesar de não ser minha coordenadora, me ajudou em um momento muito difícil no curso e que talvez sem ela eu não teria chegado a este fim.

Agradeço pôr fim à UFU, à Capes, e a todos os órgãos de fomento.

BARBOSA, L.D. **Cromatografia Gasosa Aplicada na Análise de Gases de Pirólise de *Eucalyptus Urophylla***. 2018. 57 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil.

Resumo

Devido à grande preocupação mundial em torno do tema meio ambiente tornaram-se necessárias medidas que visem diminuir os impactos causados pelo consumo de recursos naturais, como por exemplo, o Protocolo de Kyoto e o Mecanismo de desenvolvimento Limpo. Destacam-se também as análises sobre a quantidade de gases de efeito estufa (GEE) emitidos na atmosfera, responsáveis por grande parte das mudanças climáticas que vem ocorrendo durante os anos. De fato este, se tornou também o concernimento de empresas do setor energético que vem investindo em pesquisas direcionadas a emissão de gases poluentes. Neste trabalho foi feita a quantificação das emissões de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), e monóxido de carbono (CO), alguns dos elementos componentes dos GEE, por meio da reprodução de um ciclo de carbonização em laboratório. Para tal, foi uma bancada de coleta e análise cromatográfica de biogás foi idealizada e construída, seguindo as metodologias AMS IIIK e AM 0041 adotadas pelo MDL (Metodologias de Desenvolvimento Limpo). Por conseguinte, propõe-se definir um método e calibrar um equipamento de cromatografia gasosa (Shimadzu GC 2014) com detectores de condutividade térmica (DCT) e de ionização por chama (DIC), de forma que este possa ser usado nos testes experimentais para definir a concentração volumétrica desses gases liberados da síntese do biogás. Finalmente foi possível adquirir os valores de concentração volumétrica dos gases CH₄, CO₂, e CO, durante a produção de carvão vegetal, juntamente com o tempo em que a emissão ocorre dentro de um ciclo completo de carbonização.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 -.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivo.....	2
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. O carvão vegetal.....	3
2.1.1. Aspectos gerais.....	3
2.1.2. Fornos	4
2.1.3. Propriedades físico-químicas do Carvão Vegetal	5
2.2. O Protocolo de Kyoto e MDL.....	6
2.3. Cromatografia gasosa DIC/DCT e métodos para a quantificação da emissão de Gases de Efeito Estufa.....	9
2.3.1. Características Gerais.....	9
2.3.2. Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.....	10
CAPÍTULO 3 - Montagem da bancada experimental.	15
3.1. Bancada experimental para a coleta de gases.....	16
3.2. Bancada para análise cromatográfica.....	19
CAPÍTULO 4 - Calibração do GC/DIC/DCT Para Análise e Quantificação das Emissões Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de Carbono (CO) e, Metano (CH₄)	23
4.1. Definição do método cromatográfico.....	23
4.2. Avaliação do tempo de retenção das amostras em bags de coleta....	25
4.2.1. Metano (CH ₄).....	26
4.2.2. Monóxido de Carbono (CO)	31
4.2.3. Dióxido de Carbono (CO ₂)	36
CAPÍTULO 5 - Análise cromatográfica e quantificação volumétrica do biogás.....	41
5.1. Produção de carvão vegetal em laboratório	41
5.2. Curva de carbonização.....	43

5.3. Processo de Carbonização em Laboratório.....	46
CAPÍTULO 6 - Conclusões.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

Capítulo I

1.1. Introdução

No cenário atual sobre o clima e meio ambiente, vem crescendo o número de estudos em energias renováveis e cogeração. Isso se deve à fatores econômicos e ambientais, tais como a diminuição das reservas de recursos não renováveis, como o petróleo, e alterações nos regimes de chuva causado pelas mudanças climáticas, por exemplo.

Dentre as fontes de energias renováveis destaca-se a biomassa, que é um composto orgânico (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado na produção de energia. Apesar de ter pouca eficácia, ela pode ser utilizada direta (queima em fornos para produção de energia térmica) ou indiretamente (combustão do gás liberado na pirólise da madeira), o que torna bastante viável sua utilização.

Dentre os diversos tipos de biomassa vegetal destaca-se o carvão vegetal, que ainda hoje exerce um grande papel na economia brasileira. A indústria siderúrgica é a maior consumidora deste insumo no Brasil, que este ano apresentou recuo de 8,0%, totalizando 4 957 238 toneladas, com valor de produção estimado em R\$ 2,5 bilhões. Esta quantidade responde por 90,1% da produção total de carvão vegetal no Brasil. Deste volume, 4 900 515 toneladas são provenientes de áreas de plantio de eucalipto (IBGE,2016).

O carvoejamento, ou produção de carvão vegetal, seja ele feito em pequena ou grande escala, causa grandes impactos ao meio ambiente, seja no aumento do desmatamento em áreas de preservação natural ou na contribuição para o aumento das temperaturas superficiais médias da Terra causado pelas emissões de gases de efeito estufa. Tal prática vem sendo constantemente analisada a fim de se implementar técnicas de produção sustentáveis, como o uso de novas tecnologias e equipamentos, bem como o cuidado com o produtor e o seu ambiente de trabalho.

Sendo assim, tornam-se cada vez mais apropriados os estudos sobre o melhoramento da produção do carvão vegetal, emissão dos gases de efeito estufa oriundos da pirólise da madeira e outras implicações causadas por tal modo de produção, tais como o aumento desenfreado do desmatamento.

Assim, medidas como Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL, do Protocolo de Kyoto, que fomentam a produção de energia limpa oriunda de atividades sustentáveis, o uso de fontes de energia renováveis e a mitigação da emissão dos GEE ratificam a necessidade de se desenvolver pesquisas em torno deste tema.

1.2. Objetivo

Este trabalho tem por objetivo analisar e quantificar a emissão de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), e monóxido de carbono (CO) na produção de carvão vegetal em laboratório propondo um procedimento experimental para a coleta e quantificação destes gases, através do estudo da sua concentração em diferentes estágios da pirólise da madeira. Este estudo será baseado nas metodologias AMS IIIK e AM 0041 adotadas pelo MDL (Metodologias de Desenvolvimento Limpo) na produção de carvão vegetal.

Capítulo II

Revisão bibliográfica

2.1. O carvão vegetal

2.1.1. Aspectos gerais

O carvão vegetal é o produto da carbonização da madeira, uma fonte de energia renovável muito utilizada na indústria siderúrgica para a produção de ferro gusa, como combustível para caldeiras, lareiras e também em utilizações domésticas.

É produzido em fornos de alvenaria recobertos de barro, de diversos tamanhos, de acordo com a demanda necessária. Pode ser feito a partir de vários tipos de madeira, mas devido a facilidade de plantio em larga escala e por garantir um carvão de qualidade a indústria vem utilizando o eucalipto. Outro fator a ser considerado foi que, o enrijecimento das leis ambientais sobre o desmatamento forçou as empresas a criarem fazendas de reflorestamento com plantio de eucalipto, apesar de ainda haver produção de carvão a partir de madeiras oriundas do extrativismo vegetal.

De acordo com o relatório Produção de Extração Vegetal e Silvicultura/IBGE (2016, p.13)

(...) No extrativismo vegetal, os produtos madeireiros, responsáveis por 64,5% do valor total obtido, apresentaram a maior retração anual entre os itens levantados na pesquisa (10,7%). Novamente foram registradas quedas na produção extrativa de carvão vegetal (31,7%), lenha (7,4%) e madeira em tora (7,0%). Este fenômeno acontece principalmente em resposta à legislação ambiental vigente e ao maior controle dos órgãos fiscalizadores, assim como a sensível redução de mão de obra disponível para atuar na atividade extrativa, fatores que reduzem ano a ano a participação da extração vegetal nos valores absolutos da produção madeireira.

Por se tratar de um processo de produção simples, pequenas carvoarias não utilizam métodos de controle eficazes para o monitoramento da qualidade do carvão produzido (avaliações subjetivas como a cor da fumaça liberada, são um tipo de controle da produção), causando desperdício e a falta de um produto padronizado, muito importante na indústria siderúrgica. Em muitos casos não há preocupação com o uso de Equipamentos de Proteção Individuais – EPI, tampouco com o local de trabalho, tornando-o insalubre. Foi, e ainda é em algumas regiões do Brasil, local de trabalho escravo e infantil (fig. 2.1), fazendo com que houvesse a necessidade de um melhoramento das condições de trabalho, com implementação de novas tecnologias e a proibição do emprego de crianças.



Figura 2.1: trabalhadores de uma carvoaria durante uma reportagem sobre trabalho infantil. Fonte: Associação Brasileira de Imprensa – ABI. <http://www.abi.org.br/carvoeiros-i/>

2.1.2. Fornos

Para atender a demanda das siderúrgicas, as carvoeiras utilizam fornos com maior capacidade, retangulares, que suportam a mecanização do processo, diferentemente das pequenas carvoeiras em que os fornos utilizados são menores com produção manual.

Um exemplo de fornos utilizados industrialmente para obtenção de um carvão de qualidade, tendo em vista a padronização, mecanização e a preocupação socioambiental são os fornos modelo RAC220, que possuem 26 m de comprimento, 4 m de largura e 4,2 m de altura, com volume aproximado de 440 m³. Cada forno possui duas portas de metal localizadas nas suas extremidades que facilitam a entrada de

madeira e retirada do carvão. Estas portas são revestidas com material refratário que impedem a troca de calor excessiva entre o interior e o exterior do forno. No seu interior existem duas câmaras de combustão de 25 cm x 25 cm em que se dá o início do processo de combustão e para controle do fornecimento de oxigênio, essas câmaras são interligadas a quatro entradas de ar com 25 cm de diâmetro cada. Estes fornos possuem também dois canais de saída de fumaça que se ligam cada um à uma chaminé de 50 cm de diâmetro interno.

Por ter uma estrutura maior e mais resistente, os fornos RAC 220 proporcionam um processo produtivo mais ergonômico e higiênico, trazendo benefícios para a saúde do trabalhador seja física, como mentalmente, a figura 2.2 mostra um comparativo visual entre o processo produtivo rudimentar e quando se é utilizado os fornos RAC.



Figura 2.2: comparação entre os métodos tradicionais e com os fornos RAC. Fonte (OLIVEIRA, 2010).

As características físicas de um carvão dependem diretamente da forma como é produzido, portanto a utilização de fornos RAC garantem que as propriedades físicas de um carvão ideal para a siderurgia serão atingidas pois, permitem uma homogeneidade na temperatura durante o processo produtivo.

2.1.3. Propriedades físico-químicas do carvão vegetal

O carvão vegetal é proveniente de um processo químico, tendo como matéria prima a madeira. Basicamente, o carvão vegetal é constituído em sua quase totalidade de carbono, portanto podem-se encontrar outros elementos: K, Al, Mg, Fe, Na, Ca, Mn (MORALES, 1999).

A madeira seca é disposta dentro dos fornos e enclausurada, e por meio de um aquecimento gradual dá se início a reação de pirólise que nada mais é que a decomposição de compostos mediante a altas temperaturas em ambiente com pouca ou nenhuma presença de oxigênio. Durante este fenômeno são produzidos além do carvão, gases, líquidos e partículas sólidas que normalmente são liberadas na atmosfera sem nenhum tratamento.

Durante a pirólise a parte da madeira se transforma em uma substancia sólida rica em carbono (o carvão vegetal) e outra parte se transforma em fumaça constituída de vapores e gases. Parte dos componentes gasosos da fumaça pode ser condensado em líquido pirolenhoso, composto por água e compostos químicos como os ácidos acético e fórmico, o éter, o álcool metílico e etílico, a acetona, o alcatrão dentre outros. O restante da fumaça resulta em gases não condensáveis e inflamáveis como CO, H₂, CH₄ e C₂H₆. A composição da fumaça liberada durante a carbonização da madeira pode ser observada na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Produtos da carbonização. Adaptado de (Gomes, 1980).

Produtos da Carbonização	% Base Seca
Carvão (80% Carbono Fixo)	33,0
Ácido Pirolenhoso	35,5
<i>(Ácido Acético)</i>	<i>(5,0)</i>
<i>(Metanol)</i>	<i>(2,0)</i>
<i>(Alcatrão Solúvel)</i>	<i>(5,0)</i>
<i>(Água e outros)</i>	<i>(23,5)</i>
Alcatrão Insolúvel	6,5
Gases Não-Condensáveis (GNC)	25,0
<i>(Hidrogênio – 0,63%)</i>	<i>(0,16)</i>
<i>(CO – 34%)</i>	<i>(8,5)</i>
<i>(CO₂ – 62%)</i>	<i>(15,5)</i>
<i>(Metano – 2,43%)</i>	<i>(0,61)</i>
<i>(Etano – 0,13%)</i>	<i>(0,03)</i>
<i>(Outros – 0,81%)</i>	<i>(0,20)</i>
Total	100,0

Os gases não condensáveis oriundos da carbonização apresentam hidrocarbonetos em sua composição, o que era de se esperar pois originaram-se de uma matéria orgânica. Tais gases apesar de constituírem o ar atmosférico são também conhecidos como Gases de Efeito Estufa – GEE e serão discutidos no tópico a seguir.

2.2. O Protocolo de Kyoto e MDL

A atmosfera é uma camada de gases que circunda a Terra, composta majoritariamente de Nitrogênio (N₂) e Oxigênio (O₂). Tem a função de proteger o

planeta do excesso de radiação solar ou radiações nocivas à vida, agindo como um filtro, evita a entrada de meteoros na superfície terrestre, impede que a Terra perca calor durante a noite e mantém o equilíbrio térmico por meio de um fenômeno natural chamado Efeito Estufa.

Substâncias gasosas como dióxido de carbono (CO), gás carbônico (CO₂), metano (CH₄) e vapores d'água agem como uma camada refletora sobre a Terra, impedindo que boa parte dos raios infravermelhos voltem para o espaço incidindo novamente sobre a superfície terrestre, aquecendo-a. Quando há um aumento na concentração desses gases na atmosfera o efeito estufa também aumenta elevando as temperaturas superficiais da Terra (fig. 2.3).

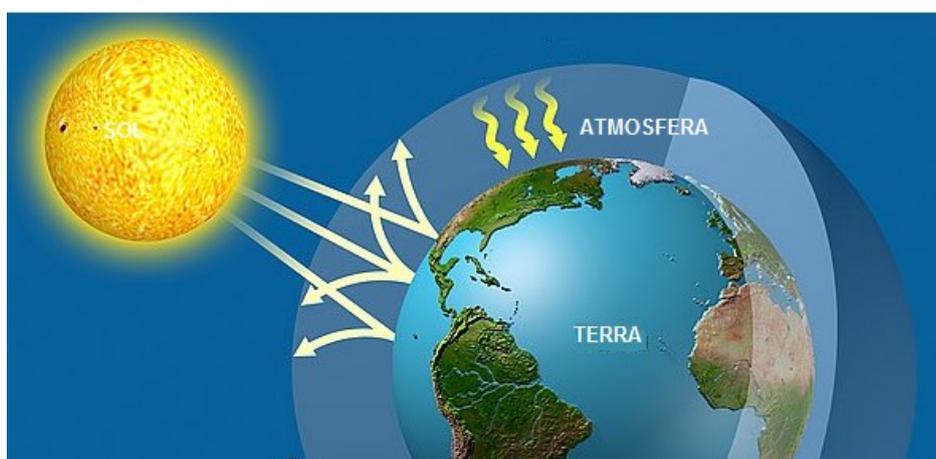


Figura 2.3: Exemplificação do Efeito Estufa agravado pela ação do homem. Fonte: Adaptado do banco de imagens (SHUTTERSTOCK, 2018).

O aumento das temperaturas medias globais vem causando desequilíbrios ambientais, que em alguns casos podem vir a ser catastróficos, como o aumento dos níveis do mar devido ao derretimento das camadas polares, aumento na intensidade dos ciclones causados pelo aumento da temperatura nos oceanos e o aumento dos níveis de umidade do ar.

Para evitar maiores mudanças climáticas no mundo, a Organização das Nações Unidas – ONU propôs um acordo entre os países desenvolvidos e os que à época estavam em transição para o capitalismo, e que se concordava diminuir as emissões dos chamados Gases de Efeito Estufa – GEE. No ano de 1997, em complementação à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança no Clima foi assinado este acordo, denominado Protocolo de Kyoto, no qual foram criadas diretrizes para amenizar os impactos causados pelos problemas ambientais devido ao sistema de consumo e desenvolvimento industriais atuais.

Os países membro foram divididos em dois grupos, chamados de Anexo I e não-Anexo I. As Partes do Anexo I compreendem tanto os países relativamente ricos que eram membros da Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômicos (OCDE) em 1992, como os países chamados de economias em transição (conhecidos como EITs), que inclui a Federação Russa e vários outros países da Europa Central e Oriental (GODOY,2007, p.334).

Com o intuito de auxiliar os países a cumprirem as metas de redução ou limitação das emissões foram adicionados três mecanismos de flexibilização ao Protocolo de Kyoto, sendo eles o Comercio de Emissões – CE, Implementação Conjunta – IC, e o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL.

Por meio do MDL países do Anexo I podem negociar entre si “créditos de carbono” resultantes das atividades de redução de qualquer país desenvolvido que tenham ratificado o protocolo, são também denominados de Ratificações Certificadas de Emissões – RCE.

O Brasil, como signatário do Protocolo de Kyoto, não tem metas de redução de emissões, mas pode negociar suas reduções com países industrializados interessados na certificação.

As atividades relacionadas ao MDL têm como objetivo reduzir ou extinguir as emissões dos países industrializados através do financiamento e da transferência de tecnologias limpas, substituição de fontes de energia fósseis por energias alternativas ou renováveis, otimização do uso de energia, incentivos ao florestamento e reflorestamento, em suma, fomentando projetos de cunho sustentável.

Segundo Franco (2008), as propostas de projetos no âmbito do MDL seguem as etapas do ciclo de projeto: a elaboração do documento-base denominado Documento de Concepção do Projeto, que uma vez estruturado, é apresentado à Entidade Operacional Designada (empresa especializada devidamente credenciada pelo Conselho Executivo do MDL) que realizará sua Validação. Na sequência, o projeto deve ser submetido à Aprovação, feita pela Autoridade Nacional Designada (AND - entidade governamental designada pelo Conselho Executivo do MDL) que no caso do Brasil é a Comissão Interministerial de Mudança Global do Clima. O Registro é a etapa de aceitação formal do projeto de MDL pelo Comitê Executivo de MDL e é o pré-requisito para as etapas de verificação, certificação e emissão das Reduções Certificadas de Emissões (RCEs). A implementação do plano de monitoramento cabe aos participantes do projeto e ele deve ser submetido à Entidade Operacional Designada, que se encarrega também do monitoramento.

A Certificação é a documentação que comprova que uma atividade relacionada ao MDL atingiu níveis aceitáveis de redução de emissões durante um determinado

período de tempo. Somente após a comprovação de que as reduções de emissão de gases a partir de atividades ligadas ao MDL forem validadas, o Conselho Executivo de MDL emitirá as Reduções Certificadas de Emissões (Créditos de Carbono).

2.3. Cromatografia gasosa DIC/DCT e métodos para a quantificação da emissão de gases de efeito estufa

2.3.1. Características gerais

Segundo COLLINS et al, (2014), a cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em contato íntimo.

A fase móvel passa através da fase estacionária e, durante esta passagem os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases, cada um é seletivamente retido pela fase estacionária resultando em migrações diferenciais desses componentes.

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. O uso bastante acentuado da cromatografia gasosa se deve também aos baixos limites de detecção que podem ser conseguidos. Dependendo do tipo de substancia analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} g ou até menos (COLLINS et al, 2014).

Dentro das técnicas utilizadas na cromatografia, a usada para cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e, quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substancias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados (COLLINS et al, 2014). A figura 2.4 mostra uma representação de um cromatógrafo a gás em sua configuração básica.

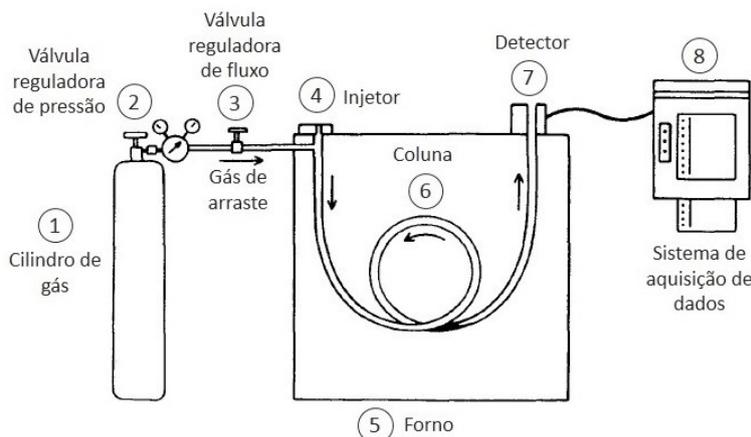


Figura 2.4: Configuração básica de um cromatógrafo a gás. Adaptado de (MCNAIR, 1998)

2.3.2. Componentes básicos de um cromatógrafo a gás

- a) **Cilindro de gás de arraste:** reservatório no qual se é estocado o gás de arraste adequado para cada utilização. Um cilindro contendo gás sob alta pressão serve como fonte do gás de arraste (fase móvel), que levará as substâncias presentes na amostra para fora da coluna, quando elas não estiverem interagindo com a fase estacionária (COLLINS et al, 2014). Os gases mais comumente utilizados são hélio, hidrogênio e argônio, e não devem reagir com o recheio da coluna, devem ser baratos, de fácil acesso e que sejam compatíveis com o detector utilizado.
- b) **Controladores de vazão, fluxo e pressão:** Válvulas que atuam na regulação da pressão e vazão na entrada do cromatógrafo mantendo as propriedades constantes. Se o funcionamento do cromatógrafo houver a necessidade de uma mudança de temperatura (programação de temperatura) é importante a adaptação de uma válvula de controle de fluxo.
- c) **Sistema de injeção ou injetor:** é o local no cromatógrafo por onde é introduzido as amostras gasosas. Também é chamado de vaporizador. Os modelos mais simples são constituídos de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Possui um septo alocado na sua entrada para que possam ser feitas injeções por meio de microseringas, seja de amostra gasosa ou líquida, ou para que possam ser utilizadas válvulas de injeção. O injetor precisa estar aquecido acima da temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para

que haja a completa e instantânea volatilização da mesma e esta seja carregada até a coluna. Se a temperatura do injetor for demasiadamente alta pode ocorrer a decomposição da amostra. Esta deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito para que não haja alargamento dos picos.

- d) Coluna cromatográfica:** é o local no qual ocorre a interação entre a amostra e a fase estacionária. É um componente fundamental do cromatógrafo pois é onde acontece a separação dos componentes da amostra. De acordo com COLLINS et al, (2014) a coluna cromatográfica é um tubo longo, contendo a fase estacionária. Esse tubo pode ser de cobre, aço inoxidável, alumínio, vidro, sílica fundida, PTFE, etc. Idealmente, o material de construção da coluna não deve interagir com o recheio, nem com as substâncias presentes na amostra. A temperatura da coluna (alguns autores chamam também de temperatura do forno, pois é onde a coluna se localiza) tem grande importância na qualidade dos picos apresentados. Se a temperatura da coluna estiver excessivamente baixa todos os componentes da amostra estão com pressões de vapor baixas também, ficando a maior parte do tempo dissolvidas na fase estacionária, resultando em uma passagem demasiado lenta pela coluna. Este fato pode gerar picos largos, “achatados”, com baixa resolução, e em casos extremos nem sair da coluna. Segundo o mesmo raciocínio quanto maior a temperatura da coluna mais rápido a amostra passará pela fase estacionaria e dependendo do caso poderá sair da mesma sem sequer ter seus componentes separados.
- e) Detectores:** é um dispositivo que transforma em um sinal elétrico a variação da composição de um gás do arraste na saída da coluna cromatográfica. O sinal é então registrado e a área dos picos formados é integrada para que possa ser quantificada. Ciola (1985) divide os detectores da seguinte maneira:
- a. **Detectores integrais:** estes dão uma resposta proporcional à massa total dos componentes na zona eluída.
 - b. **Detectores diferenciais:** estes dão a resposta proporcional à concentração (por exemplo, detector de condutividade térmica) ou velocidade de fluxo da massa do componente eluído (por exemplo, detector de ionização de chama). Os detectores diferenciais variam também e relação a aqueles que respondem à concentração (em que a resposta é dada em mV) e os que respondem à velocidade de fluxo de massa.

Pode-se observar em alguns detectores a resposta em sinal é proporcional à massa, já em outros detectores a resposta em sinal é proporcional ao gás de arraste. Deve-se atentar à calibração quando o detector em questão é proporcional à concentração, pois a área do pico é proporcional a massa injetada (função linear), já a altura do pico não é neste caso proporcional à massa injetada.

A faixa linear mostrada pelo sinal é chamada de trecho linear. A razão entre a maior massa do trecho linear pela menor massa detectada neste trecho é denominada Faixa Dinâmica Linear – FDL, e cada detector possui a sua FDL.

É importante destacar que em todo sistema de medição haverá sempre a presença de ruídos, no caso dos detectores pode estar relacionado com problemas térmicos ou do seu circuito eletrônico, e deve ser minimizado experimentalmente.

Em relação à capacidade de detecção os detectores são divididos em universais, seletivos e específicos. Os universais respondem a qualquer tipo de substâncias, os seletivos respondem a certos tipos de substâncias e os específicos respondem somente à um único tipo de substância, como por exemplo os respondem somente à elétrons. Os detectores específicos são um tipo de detectores seletivos.

Em alguns casos é necessário calcular a resposta do detector em relação a um composto definido. Denomina-se Quantidade Mínima Detectável – QMD a quantidade de massa que produz um sinal duas vezes maior que o ruído, é relacionada com as condições experimentais de análise, como o tempo de retenção e a largura do pico.

- **Tipos de detectores:**

- **Detector de Condutividade Térmica – DCT:** são detectores de resposta universal, sensíveis à concentração. Tem o funcionamento baseado na propriedade de que os corpos quentes perdem calor a uma velocidade que depende da condutividade térmica dos gases que o envolvem. Assim a velocidade em que o calor é perdido é usado para medir a composição do gás. O conjunto de filamentos de metal (platina, tungstênio, níquel) dentro de um bloco metálico (cela) é chamado de corpo quente, pois são aquecidos por meio de uma corrente elétrica passante, ligados em uma disposição oposta a uma ponte de Wheatstone. O gás de arraste, que traz os compostos da amostra injetada já separados, passa pelo filamento que está localizado dentro da cela e no outro passa o gás de arraste puro (fig. 2.5). Determina-se a temperatura do filamento pelo equilíbrio entre a potência imposta ao filamento e a potência térmica perdida por condutividade ao gás envolvente. Se um gás de arraste puro passar pelo filamento a perda térmica é constante e também a temperatura do filamento. Se a composição do gás muda a temperatura do filamento se altera, causando uma

mudança na sua resistência elétrica, que é medida na ponte de Wheatstone. Este detector não é destrutivo (não destrói a amostra), permitindo sua recuperação química na mesma forma que foi injetada.

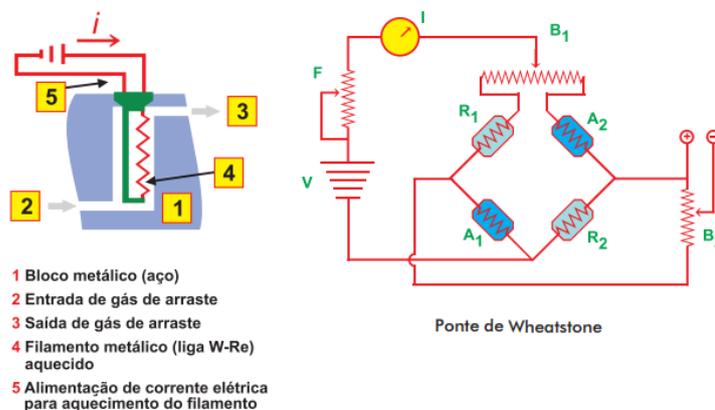


Figura 2.5: configuração de um Detector de Condutividade Térmica - DCT. Adaptado da Apostila para o Curso de Inspeção de sistemas de medição de gás natural. Centro de Tecnologia em Gás – CTGÁS.

O gás de arraste utilizado para este tipo de detector deve ter uma alta condutividade térmica, em outras palavras, uma massa molar baixa. Para COLLINS et al, (2014) a amostra é constituída, geralmente, de moléculas com uma massa molar elevada, provocando, portanto, uma diminuição na condutividade térmica do gás que circunda o filamento aquecido. A perda de calor pelo filamento em uma velocidade menor é medida para gerar um sinal. A tabela 2.2 mostra vários tipos de gases de arraste e suas condutividades térmicas.

Tabela 2.2: características dos gases de arraste. Fonte: (COLLINS et al, 2014).

Gás	Condutividade Térmica a 100°C (MJ $s^{-1}K^{-1}$)	Viscosidade a 100°C (uPa.s)
Argônio	20,9	27,0
Dióxido de Carbono	20,5	18,9
Hélio	162	22,8
Hidrogênio	205	10,3
Nitrogênio	30,5	20,8

○ **Detector por ionização de chama:** seu funcionamento baseia-se na propriedade dos gases de terem a condutividade elétrica proporcional à concentração das partículas com carga dentro do gás. O gás de arraste que

passa pela coluna (que deve ser hidrogênio ou nitrogênio) é queimado em presença de ar através de uma chama que fica retida entre dois eletrodos polarizados por uma voltagem constante. A chama produzida somente com gás hidrogênio (H_2) fornece poucos íons, sendo pouco condutora, quase não há passagem de corrente entre os eletrodos. Quando há presença de compostos eluídos no gás de arraste proveniente da coluna, a chama queima estes compostos produzindo íons fazendo com que se conduza corrente elétrica. A corrente resultante é amplificada e gera um sinal cromatográfico (fig. 2.6).

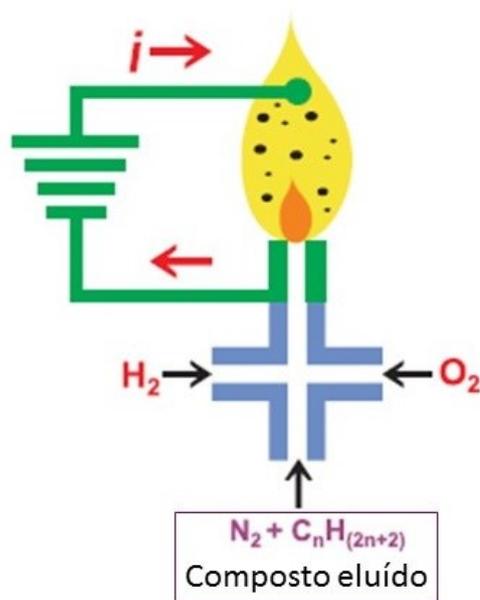


Figura 2.6: esquema de funcionamento de um detector FID. Adaptado da Apostila para o Curso de Inspeção de sistemas de medição de gás natural. Centro de Tecnologia em Gás – CTGÁS.

Para Collins et al (2014) este tipo de detector responde satisfatoriamente a quase todos os compostos, com exceção de: He, Ar, Kr, Xe, O_2 , N_2 , H_2S , NO, SO_2 , N_2O , NO_2 , CO, CO_2 , COS, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ e SiF_4 . Tem pouca sensibilidade ao CS_2 e à água, que podem ser utilizados como solventes para amostras injetadas.

A eficiência do detector está relacionada com a razão das vazões dos gases que suprem a chama, geralmente obtêm-se boa detectabilidade e estabilidade usando a proporção de 1:1:10 para o gás de arraste, hidrogênio e ar comprimido, respectivamente.

Capítulo III

Montagem da bancada experimental

Este trabalho visa quantificar as emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal, por meio da observação do processo de carvoejamento, utilizando uma abordagem técnica, reproduzindo o modelo industrial em laboratório.

Para tal, foi necessário a criação de um modelo de produção do carvão vegetal como o industrial, em pequena escala, adaptando à realidade da Universidade. O processo produtivo se divide em três etapas:

- a) Secagem: perda de água da madeira enformada devido ao aquecimento;
- b) Pirólise: fase de produção do carvão propriamente dito;
- c) Resfriamento: perda de calor do carvão para o meio.

A concepção do modelo experimental foi baseada nas normas do MDL, juntamente com as suas equivalências na Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. O conjunto de normas utilizadas tal está descrita na tabela 3.1.

Tabela 3.1: normas utilizadas para a criação da bancada experimental.

MÉTODOS	ABNT
PLANEJAMENTO DE AMOSTRAGEM	NBR 10.700
DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGENS	NBR 10.701
DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE E VAZÃO	NBR 11966
DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR EM BASE SECA E EXCESSO DE AR DO FLUXO GASOSO	NBR 10702
DETERMINAÇÃO DE UMIDADE	NBR 11967
DETERMINAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO	NBR 12019
CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS	NBR 12020

Com base no estudo das normas apresentadas destaca-se o esquema do Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos (DIAS, 1997) (fig. 3.1), que foi adotado na pesquisa, atende aos requisitos das Normas Brasileiras e do MDL.

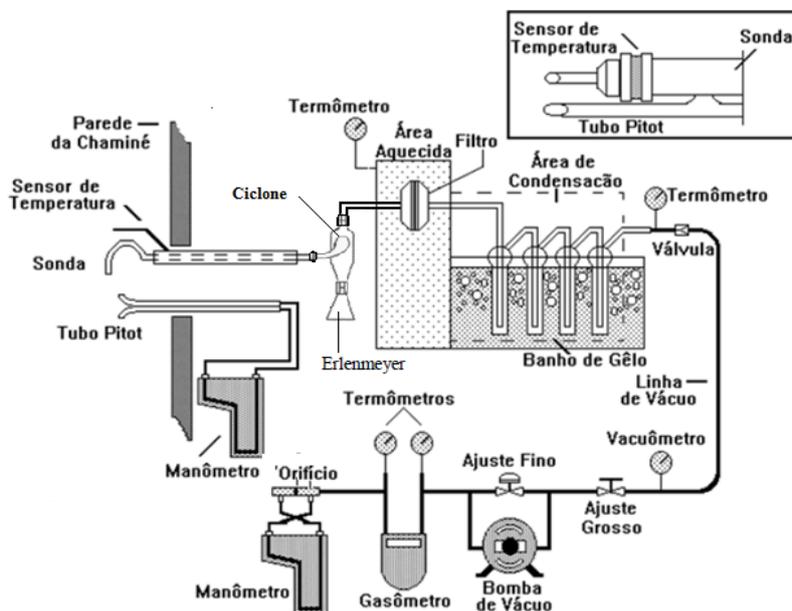


Figura 3.1: Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos. Fonte: (DIAS, 1997).

Visando a utilização dos dados adquiridos com a bancada, criou-se um modelo que atende as necessidades do MDL, mas preocupando-se com a possibilidade de deslocamento da mesma, o modelo final foi adaptado para utilização tanto em campo como em laboratório.

3.1. Bancada experimental para a coleta de gases

A bancada de coleta de gases foi baseada nas normas AM0041 e AMSIII.K. e todos os equipamentos utilizados são certificados pelo INMETRO. A tabela 3.2 descreva a lista de equipamentos que a compõe e a figura 3.2 mostra a disposição dos equipamentos descritos na tabela acima.

Tabela 3.2: Equipamentos para a bancada de coleta de gás

Equipamento	Função
Ciclone	Decantar líquidos mais densos
Erlenmeyer	Recipiente para coleta de condensados
Filtro	Retêm partículas sólidas
Gasômetro	Medidor de vazão de gás

Impingers de Aço Inox	Recipientes preenchidos por sílica para secagem do gás
Sílica	Substancia higroscópica responsável pela secagem do gás

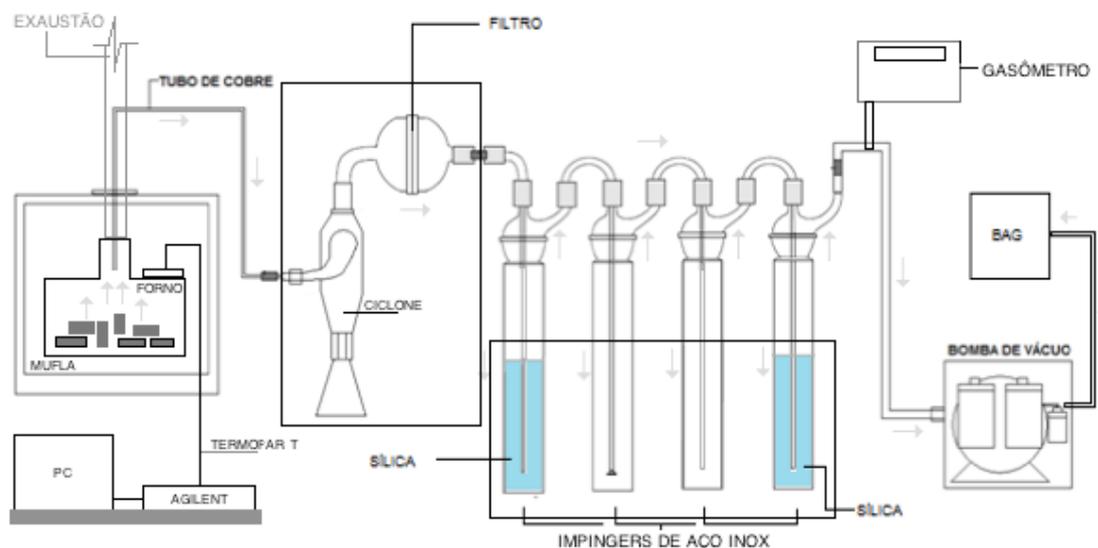


Figura 3.2: Desenho esquemático da bancada experimental. Fonte: arquivos do LTCM.

A disposição final da bancada montada em laboratório foi obtida com base no esquema de montagem mostrado acima, de acordo com a figura 3.3.

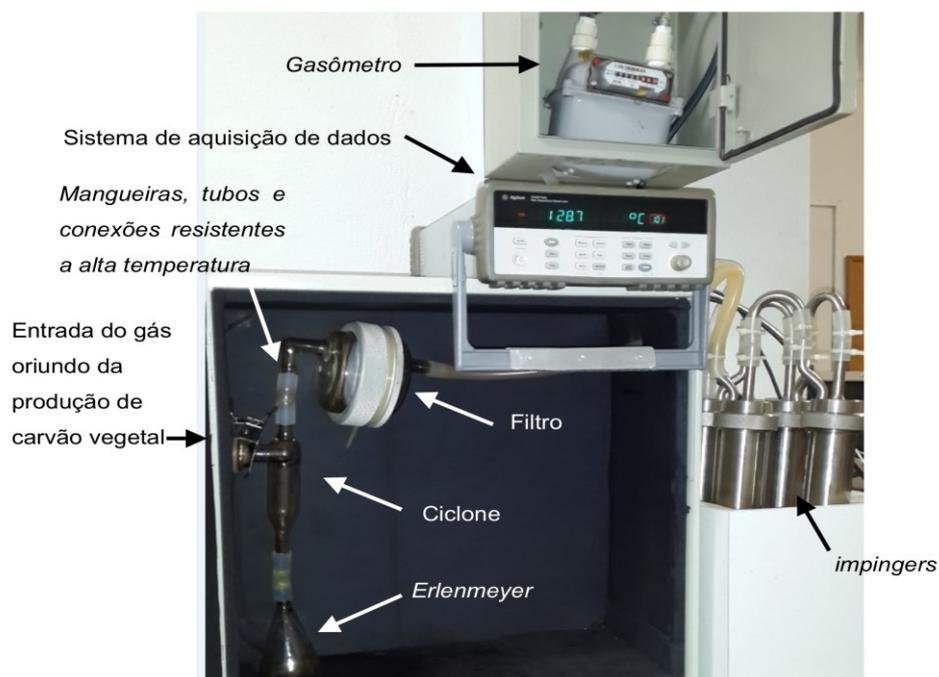


Figura 3.3: Bancada de coleta de gás em laboratório. Fonte: Arquivos do LTCM.

O gás produzido na pirólise da madeira segue por meio de uma tubulação e se divide em dois caminhos, uma parte é levada direto à bancada de coleta de gás e o restante da fumaça é conduzida por um tubo conectado à parte externa da sala onde se encontra a bancada montada. O volume de gás que chega a bancada vem por meio de um tubo de cobre que liga a tubulação de exaustão diretamente com o bocal de entrada do sistema de coleta, esta aparelhagem se encontra em temperatura ambiente o que faz com que os vapores contidos na fumaça se condensem e se separem da parte gasosa dentro de um dispositivo chamado ciclone, o líquido condensado segue para um erlenmeyer e é posteriormente descartado. Os gases continuam seu caminho por um filtro que tem por objetivo eliminar qualquer partícula sólida ainda existente. Para eliminar qualquer possibilidade de presença de umidade os gases passam por uma sequência de impingers preenchidos por sílica (que tem o papel de reter a água) e só assim são finalmente coletados em bags Tedlar (fig. 3.4) para serem levados até a bancada de análise cromatográfica. Um sistema de monitoramento de temperatura composto por um termopar acoplado à um aparelho Agilent e ao forno também foi adicionado à bancada, para acompanhar a real temperatura do ciclo de carbonização. Paralelamente à coleta dos gases foi feita a leitura de vazão do gás por meio de um gasômetro ligado ao sistema.



Figura 3.4: saída dos gases limpos e coleta nos bags Tedlar. Fonte: Arquivos do LTCM.

Dias (1997) sugere o uso de Bags Tedlar, sacos plásticos para coleta e armazenagem de amostras sólidas e líquidas, devem ser conservados em baixa temperatura ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Entretanto, segundo Costa (2006) e Bohrz (2010), seringas de polipropileno podem ser utilizadas tanto para coleta quanto para armazenagem dos compostos gasosos por longos tempos.

Os resultados do ensaio (BOHRZ, 2010) indicam que é possível a utilização e reutilização das seringas de polipropileno para a coleta e armazenagem de metano. As seringas usadas no ensaio apresentaram pequena variação de concentração ao longo de 30 horas de armazenagem, com desvio padrão (DP) igual a 0,04 para seringas usadas enquanto o DP verificado para as seringas novas foi de 0,03. Para o CO_2 a variabilidade é maior que a apresentada para o CH_4 .

Bohrz (2010) ainda afirma que tão importante quanto o tempo entre coleta e análise das amostras de metano é a forma com a qual as seringas são preservadas, devendo estas preferencialmente estar à temperatura média de 4°C . Quando transportadas, devem estar acondicionadas em caixas de isopor com gelo gel em suas laterais, favorecendo o ambiente interno, até que sejam guardadas em refrigerador. Esta pesquisa, entretanto, não apresenta resultados efetivos para preservação por mais de 24h.

A produção de carvão vegetal gera uma quantidade significativa de fumaça, mesmo que em quantidades pequenas de madeira enfiada. Apesar de todos os equipamentos estarem em bom estado de conservação as temperaturas em que operam são consideravelmente altas (podem chegar até 700°C) e alguns elementos da bancada sofrem bastante desgaste, como as tubulações metálicas por exemplo, portanto o vazamento de fumaça é inevitável. Esta possui um odor pungente e pode causar irritabilidade nos olhos e vias aéreas, assim evitou-se fazer os experimentos quando o laboratório estava cheio de pessoas e instalou-se um exaustor próximo a bancada que foi capaz manter um ambiente seguro para a realização do trabalho. Outras precauções básicas foram tomadas, como o uso de equipamentos de proteção individuais e constante observação e manutenção dos equipamentos.

3.2. Bancada para análise cromatográfica

Para a quantificação da emissão dos gases de efeito estufa é fundamental saber a composição química e as suas porcentagens de concentração em volume nas amostras adquiridas, deste modo torna-se imprescindível a utilização de um cromatógrafo a gás.

Como foi devidamente explicado no capítulo II deste trabalho, a cromatografia gasosa é uma técnica excelente para separação de misturas gasosas, fornecendo dados com alta precisão e sendo capaz de identificar quase todos os tipos de substâncias.

De acordo com (DEL GRANDE, 2010), a cromatografia é aplicável para separação e análise de misturas cujos constituintes tenham ponto de ebulição de até 300°C que sejam termicamente estáveis.

Para a utilização em laboratório o cromatógrafo utilizado foi o de modelo GC2014 da empresa Shimadzu (fig. 3.5), acoplado a um computador para utilização de seu software de análise.



Figura 3.5: cromatógrafo Shimadzu GC2014. Fonte: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/gc/gc2014.shtml>

Um cromatógrafo em sua configuração básica necessita de fundamentalmente de um cilindro de gás de arraste, um injetor, uma coluna e, detectores. A escolha destes componentes deve ser feita de acordo com a necessidade de cada experimento, neste trabalho a escolha foi feita pela prioridade em quantificar os elementos CH₄, CO e CO₂.

O injetor instalado no cromatógrafo utilizado é do modelo *Split/Splitless*, de injeção à quente, com 50 µL de amostra injetada. A figura 3.6 mostra a constituição deste modelo de injetor.

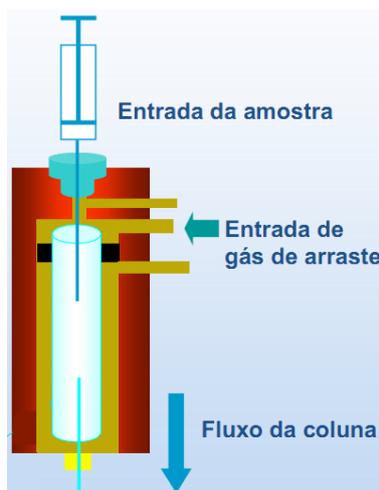


Figura 3.6: injetor *Split/Splitless*. Fonte: (DEL GRANDE, 2010).

A temperatura do injetor deve ser suficiente para vaporizar a amostra. Collins et al (2014) diz que o sistema de injeção deve ser aquecido de 20-50°C acima da temperatura da coluna, atentando-se para não haver decomposição dos compostos a serem analisados.

A injeção da amostra pode ser feita tanto como manual como automatizada, para este trabalho foi escolhida o tipo manual, devido ao custo da automatização e a frequência com que se é utilizado cromatógrafo. É sabido que a injeção manual pode trazer erros associados à medição, mas se feita com padronização pode-se diminuir a incidência de erros. A microseringa utilizada foi a Hamilton Gastight LTN 81343 com volume total de 1mL, apropriada para cromatografia, com agulha fixa tipo 5 e ponta em Teflon.

Outro componente vital para o funcionamento do cromatógrafo é a coluna, local onde acontece a eluição dos componentes da amostra analisada. É necessário utilizar uma coluna adequada para cada tipo de análise, no mercado existem várias opções de recheio e este deve ser escolhido a partir de um grupo de componentes nos quais a coluna tem mais afinidade. A coluna escolhida para os experimentos foi a Carboxen™-1010 PLOT Capillary GC Column da empresa Supelco, com 30m de comprimento, diâmetro 0,53mm. É do tipo PLOT (Porous Layer Open Tubular) com camada de fase estacionária sólida presa às paredes internas e, como mostra a tabela 3.3, é ideal para a separação de gases e hidrocarbonetos.

Tabela 3.3: tipos de colunas e suas aplicações. Fonte: (SUPELCO, 2013).

	Petrocol DH Octyl	Petrocol DH 50.2	Petrocol DH	Petrocol DH 150	SPB-1 SULFUR	Equity-1	SLB-5ms	PTA-5	SPB-1000	Nukol™	Carbowax® Amine	SUPELCO WAX 10	SLB-IL59	SLB-IL60	SP-2380	TCEP	SLB-IL100	SLB-IL111	Chiral*	Carbowax®-1010 PLOT	Carbowax-1006 PLOT	Supel-Q PLOT	Alumina sulfate PLOT	Alumina chloride PLOT	Mol Sieve 5A PLOT	Benstone® 34/DNDP SCOT	TCEP SCOT	BMEA SCOT	Squalane SCOT	Fluorocel™ and Krytox® Packed Columns	Micropacked Columns					
Solvents							•					•		•																						
C1-C5 Alkanes, Alkenes, Alkynes																								•	•											
Impurities in Ethylene																								•												
Impurities in Propylene																								•												
Aromatics												•	•	•													•									
Impurities in Toluene																•	•																			
Xylene Isomers												•	•	•													•									
Mineral Spirits																•																				
Chlorinated Solvents							•					•	•																							
Pesticides							•														•															
Fluorocarbons																																				
Alcohols						•	•					•	•									•		•										•		
Glycol Ethers (Cellosolves), Diols, Glycols									•	•			•									•														
Formalin																																				
Ketones						•	•					•	•									•														
Carboxylic Acids as Methyl Esters																•						•	•													
Dicarboxylic Acids as Dimethyl Esters																•							•													
Tall Oil Fatty Acid as Methyl Esters																•							•													
Esters and Ethers										•	•																									
Impurities in MTBE	•	•	•	•																																
Terpenes						•	•						•	•																						
Amines								•				•	•	•																						
Aromatic Amines (Anilines)								•				•	•	•																						
Sulfur Compounds					•								•	•																						
Dissolved Gas Analysis (DGA)																																				
Gases, Light Hydrocarbons																																				
Process Analyzers																																				

* See 'by Application' section

A amostra a ser analisada passa pela coluna sendo levada pelo gás de arraste, deste modo não poderá haver interação entre o gás, a amostra e nem a coluna. O gás de arraste escolhido deve ser inerte, portanto, para este trabalho foi escolhido o hidrogênio (H_2). A escolha do H_2 como gás de arraste também se deu pelo uso do Detector por Ionização de Chama – DIC, que apresenta ótimos resultados quando este gás é utilizado.

Outro detector também utilizado é o Detector por Condutividade Térmica – DCT, ambos já discutidos no capítulo II, devido à pouca sensibilidade do DIC aos compostos CO e CO_2 .

Estes detectores geram sinais elétricos que são amplificados, tratados e dispostos em um gráfico denominado cromatograma. O próprio software do cromatógrafo faz esse tratamento e solta os valores adquiridos em unidades de corrente elétrica (μV), para determinar a concentração de cada componente encontrado na amostra gasosa foi preciso injetar amostras padrão conhecidas e realizar um procedimento chamado calibração, que será discutido no próximo capítulo.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

Calibração do GC/DIC/DCT Para Análise e Quantificação das Emissões Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de Carbono (CO) e Metano (CH₄).

Afim de se avaliar o cromatograma gerado pelo cromatógrafo e apresentá-lo em valores de concentração volumétrica dos componentes contidos em uma amostra injetada é necessário fazer uma calibração, que nada mais é que injetar amostras de valores de concentração conhecidos (aqui chamadas de amostras padrão) em um método cromatográfico que será utilizado em todas as injeções.

Deste modo foi possível construir a Curva Analítica, por onde será feita a retirada dos valores em concentração volumétrica.

4.1. Definição do método cromatográfico.

O método cromatográfico é um conjunto de parâmetros necessários para a análise de uma amostra injetada, tais como temperatura do injetor, temperatura da coluna e, temperatura dos detectores.

O primeiro método testado em laboratório foi chamado de Método 1 e possuía as seguintes características (tab. 4.1):

Tabela 4.1: parâmetros referentes ao Método 1

Gás de arraste: H ₂	
Volume injetado: 500 µL	
Tempo de aquisição: 20 min	
Parâmetro	Temperatura [°C]
Injetor	200
Coluna	40 (Isotérmico)
DIC	240
DIT	240

Os picos de CO e CO₂ resultantes desse método apresentaram-se encavalados (quando começam a se sobrepor), o que dificulta a identificação dos

mesmos, sendo necessária a criação de um novo método que separe melhor os componentes (fig. 4.1).

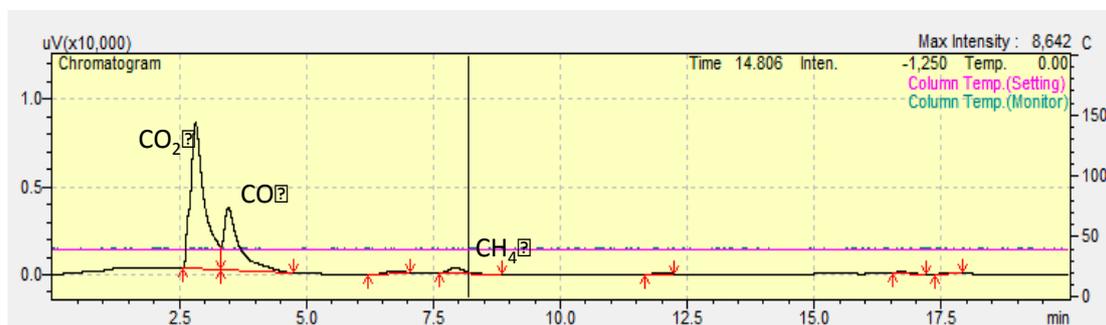


Figura 4.1: detalhe dos picos encavalados de CO e CO₂. Fonte: (MAIA, 2014).

Depois de algumas manipulações no Método 1 conseguiu-se separar com clareza os componentes em picos distintos e uniformes, os parâmetros utilizados estão descritos na tabela 4.2 e este método foi denominado de Método 3.

Tabela 4.2: parâmetros referentes ao Método 3.

Gás de arraste: H ₂	
Volume injetado: 500 µL	
Tempo de aquisição: 15 min	
Parâmetro	Temperatura [°C]
Injetor	200
Coluna	30 (Isotérmico)
DIC	240
DIT	240

Com este método foi possível identificar três componentes distintos, com picos separados e definidos como pode ser observado na figura 4.2.

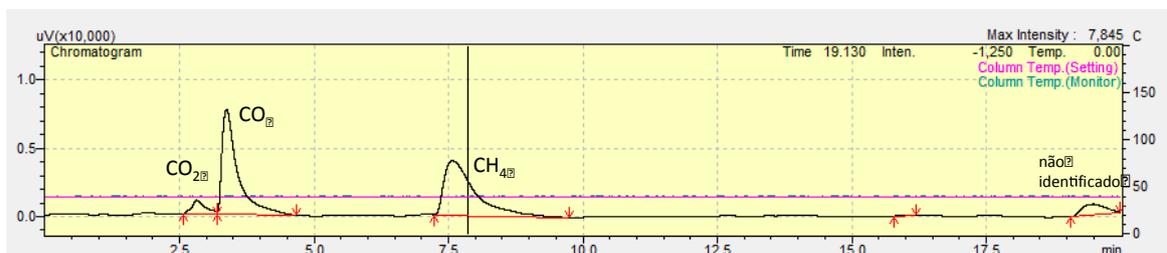


Figura 4.2: cromatograma referente ao Método 3. Fonte: (MAIA, 2014).

É necessário ressaltar que a diferença de área notada para o pico de CO_2 se dá pela amostra utilizada. Para estes experimentos utilizou-se uma mistura de gases que foi envasada a uma determinada pressão. Este valor de pressão fazia com que o gás carbônico saísse do seu estado gasoso e entrasse na condição de líquido saturado, tornando a mistura não isentrópica, diminuindo a quantidade de CO_2 na amostra.

4.2. Avaliação do tempo de retenção das amostras em bags de coleta

Devido à possibilidade de se coletar amostras em campo e trazê-las ao laboratório para a análise na bancada cromatográfica, escolheu-se bags de coleta pela facilidade de transporte, deste modo, fez-se necessário o estudo da capacidade de armazenamento de bags de coleta especiais para a cromatografia.

Para o estudo da capacidade de retenção dos bags de coleta foram utilizados bags do tipo *Tedlar Stock* com válvula *Roberts* e uma união *Jacto* com *septum* (fig. 4.3). Antes de cada coleta de gases em seus respectivos cilindros os bags eram limpos seguindo o mesmo procedimento: insuflar os bags com um gás inerte, neste caso o argônio, e retirá-lo completamente com o uso de uma bomba de vácuo. Para garantir que ainda não havia contaminação dentro dos bags realizou-se este procedimento três vezes seguidas, completando o que foi denominado de tríplice lavagem. Posteriormente os bags eram armazenados sem a presença de nenhum gás contido em seu interior (vácuo) para que pudessem ser utilizados nos experimentos.



Figura 4.3: Bag de coleta Tedlar com válvula *Roberts* e união *Jacto* com *septum*.

Fonte: arquivos do LTCM

Em cada bag foram armazenados tipos diferentes de gases com concentração conhecida, neste trabalho utilizou-se dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), todos com concentração de 99,9%. Cada componente foi injetado cinco vezes por dia durante 3 dias, deixados em repouso por 24 dias e injetados novamente cinco vezes.

4.2.1. Metano (CH₄)

As análises dos três componentes foram feitas no mesmo dia, as amostras de cada componente foram injetadas por cinco vezes seguidas, como já dito, e só depois dava-se início à injeção de outro composto. O primeiro bag a ser analisado foi o de metano (CH₄), os resultados das áreas obtidas pelos picos cromatográficos estão representados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: áreas dos picos de metano por dia de armazenamento. Fonte: (MAIA, 2014).

CH ₄		DIC	DCT
Dia	Teste	Área x 10 ⁻⁶ [μV]	Área x 10 ⁻³ [μV]
1	1	326,45	674,87
	2	363,83	753,75
	3	345,20	708,01
	4	312,26	644,49
	5	324,26	675,24
2	6	360,36	747,94
	7	378,56	781,73
	8	385,40	785,40
	9	337,21	692,43
	10	363,25	730,68
3	11	317,66	648,44
	12	273,55	570,10
	13	269,26	547,75
	14	291,89	594,48
	15	289,90	603,35
25	16	279,70	562,58
	17	262,60	523,28
	18	323,49	667,07
	19	337,24	783,10
	20	277,13	573,03
	21	321,59	729,81

Os resultados apresentados na tabela 4.3, mostram uma estabilidade do metano durante os 25 dias de retenção, confirmando que este bag é adequado para o armazenamento da amostra gasosa. Contudo, pôde-se perceber que existe uma variação entre as amostras dentro de um dia, ao que se atribuiu ao tipo de injeção utilizada, manual.

Sabendo da existência de uma pequena variação entre os valores adquiridos foi feita a utilização do critério de Chauvenet (determina se um valor amostral resultante de uma medida é discrepante em relação aos demais valores restantes da amostra, supondo-se que esta amostra é retirada de uma distribuição normal) por dia de aquisição e também de forma geral utilizando todos os dados coletados. Nos dois casos os valores amostrados foram considerados válidos pelo critério estatístico. As amostras tratadas pelo critério foram dispostas em dois gráficos (fig.4.4 e fig.4.5), uma vez que o metano foi lido pelos dois detectores DIC e DCT.

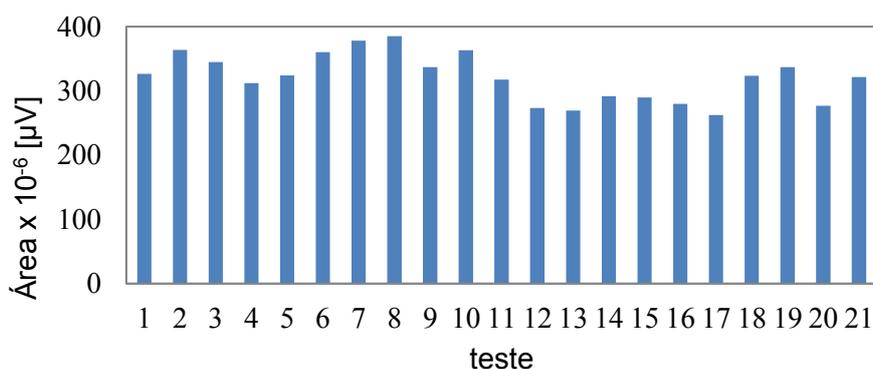


Figura 4.4: áreas definidas pelo cromatógrafo com o detector DIC, referentes à tabela 4.3. Fonte: (MAIA, 2014).

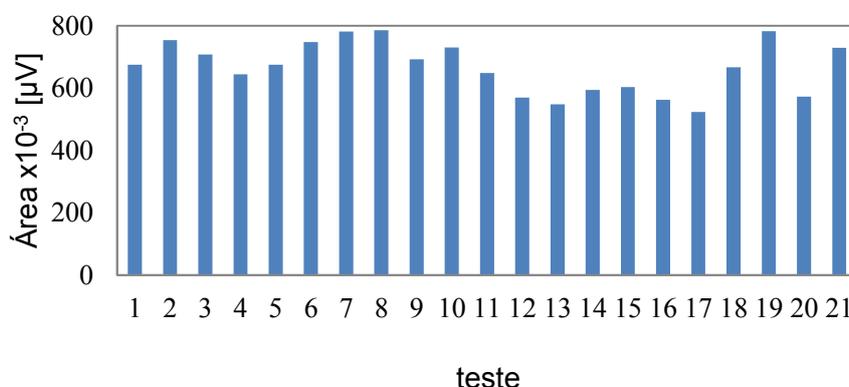


Figura 4.5: áreas definidas pelo cromatógrafo com o detector DCT, referentes à tabela 4.4. Fonte: (MAIA, 2014).

Foi também calculada a média e o desvio padrão, com intervalo de confiança de 95% das áreas apresentadas na tab. 4.3, como pode ser observado na tabela 4.4 e na figura 4.6 para o detector DIC e na figura 4.7 para o detector DCT.

Tabela 4.4: área média e desvio padrão dos valores referentes à tabela 4.3. Fonte: (MAIA, 2014)

Dia	Área média x10 ⁻⁶ [µV]		Desvio padrão x 10 ⁻⁶	
	DIC	DCT	DIC	DCT
1	334,40	691,27	20,24	41,53
2	364,96	747,64	18,69	38,48
3	288,45	592,83	19,09	37,93
25	300,29	639,81	30,78	37,93

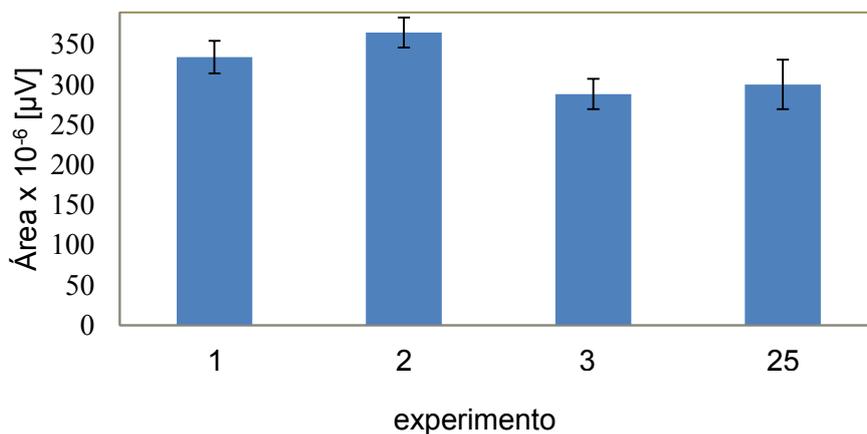


Figura 4.6: áreas médias e desvios padrão referentes à tab. 4.4, pelo detector DIC. Fonte: (MAIA, 2014)

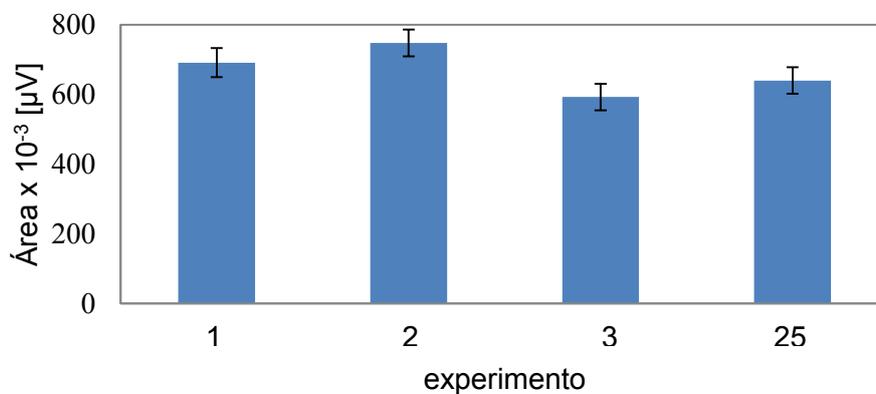


Figura 4.7: áreas médias e desvios padrão referentes à tab.4.4, pelo detector DCT. Fonte: (MAIA, 2014).

Com base nos dados da tabela 4.3 foi feito o cálculo da área média global e do desvio padrão global dos experimentos (tab. 4.5).

Tabela 4.5: área média global e desvio padrão global referentes à tab. 4.3. Fonte: (MAIA, 2014)

Valor médio global			
DIC		DCT	
Área x 10 ⁻⁶ [µV]	321,00	Área x 10 ⁻⁶ [µV]	666,55
Desvio padrão x 10 ⁻⁶	37,19	Desvio padrão x 10 ⁻⁶	83,47
Coeficiente de variação: CV (%)	11,58	Coeficiente de variação: CV (%)	12,52

Atribuiu-se à injeção manual e à alta sensibilidade de cromatógrafo os valores de desvio padrão, que foram considerados aceitáveis para este trabalho.

A partir dos valores encontrados na tabela 4.5 foi levantada a curva de calibração ou curva analítica para o metano, tomando por referencia os valores correspondentes ao detector DIC pela maior sensibilidade mostrada ao composto do que o detector DCT. A figura 4.8 mostra a curva de calibração.

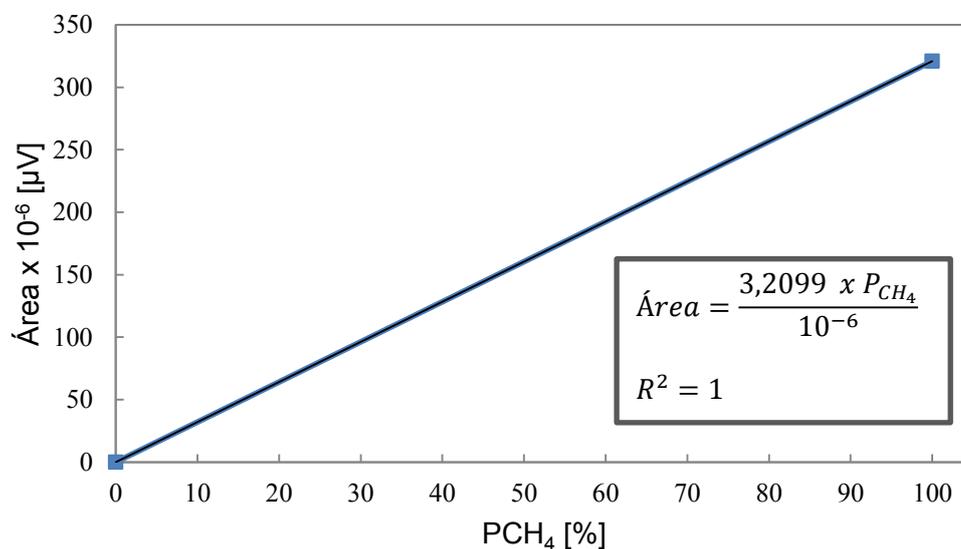


Figura 4.8: curva de calibração para o metano. Fonte: (MAIA, 2014).

Para validar se a curva de calibração é realmente eficaz, foram feitos testes adicionais utilizando gases com valores de concentração mais baixos. Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado anteriormente, a mesma coluna e o mesmo método (Método 3). Os gases escolhidos foram misturas de CH₄, CO e CO₂, adquiridas

anteriormente pelo laboratório, com as seguintes composições químicas:

- Cilindro 1: 9,945% de CH₄, 49,970% de CO e 40,080% de CO₂;
- Cilindro 2: 33,950% de CH₄, 33,010% de CO e 33,040% de CO₂.

As áreas das cinco injeções feitas no cromatógrafo e detectadas no DIC das amostras dos cilindros 1 e 2 estão dispostas na tabela 4.6.

Tabela 4.6: áreas detectadas pelo sensor DIC no cromatógrafo GC2014, de misturas padrão com 10% e 34% de gás metano em volume. Fonte: (MAIA, 2014).

	Cilindro 1	Cilindro 2
	P _{CH₄} = 10 [%]	P _{CH₄} = 34 [%]
Teste	Área x 10 ⁻⁶ [μV]	Área x 10 ⁻⁶ [μV]
1	29,00	103,01
2	26,86	88,38
3	28,07	95,72
4	24,23	101,08
5	26,14	87,87

Com os valores de área obtidos pelo cromatógrafo Shimadzu GC2014 das amostras de 10% e 34% em volume de metano e os valores da tabela 4.6, pode-se construir a tabela 4.7.

Tabela 4.7: Área média e desvio padrão para diferentes concentrações de gás metano (valor percentual em volume) monitoradas no Cromatógrafo GC 2014 com sensor DIC e com coluna Supelco Carboxen 1010. Fonte: (MAIA, 2014).

Percentual em volume de gás metano P _{CH₄} [%]	Referência	Área média x 10 ⁻⁶ [μV]	Desvio padrão x 10 ⁻⁶
0	Valor pré-definido	0,0	0,0
10	Tabela 4.6	26,86	1,83
34	Tabela 4.6	95,21	7,00
100	Tabela 4.5	320,99	37,19

Considerando os dados da tabela 4.7, pode-se confirmar que a curva de calibração apresentada na figura 4.9 é adequada para quantificar o valor percentual de metano (P_{CH_4}) em um dado gás, usando como equipamento de detecção o Cromatógrafo GC 2014 como sensor FID, coluna Supelco Carboxen 1010 e Método 3.

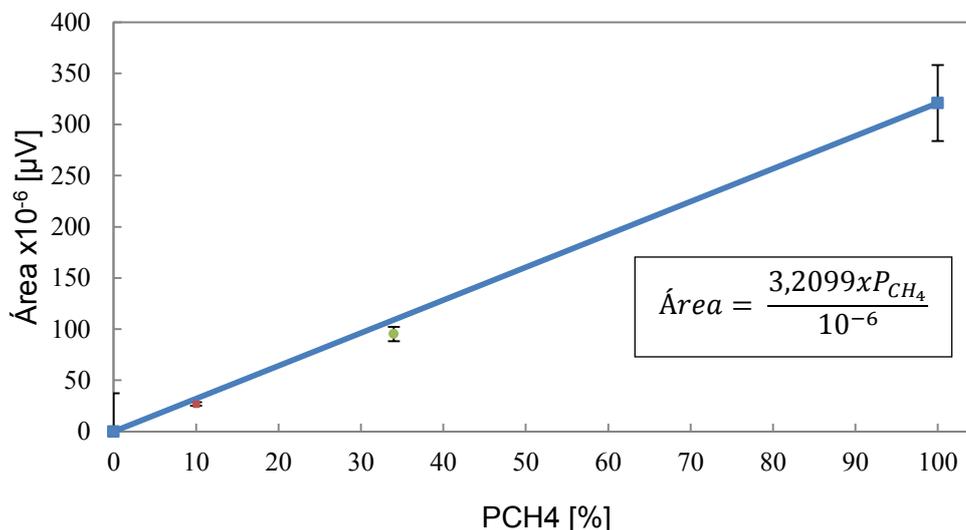


Figura 4.9: Valores médios com desvio padrão para diferentes concentrações de metano sobre a curva de calibração do gás metano. Fonte: (MAIA, 2014).

4.2.2. Monóxido de Carbono (CO)

Para a construção da curva de calibração do monóxido de carbono, outro componente do biogás, foi utilizado o mesmo procedimento para o metano. As amostras padrão com 99.9% de concentração foram insufladas em bags de coleta Tedlar Stock com válvula Roberts e união Jacto com Septum, previamente limpos pelo procedimento da tríplex lavagem, em um cromatógrafo da empresa Shimadzu modelo GC2014 (Método 3 descrito anteriormente neste capítulo), com injeção manual utilizando uma microseringa Hamilton Gastight LTN 81343.

Uma característica fundamental do monóxido de carbono é a sua alta toxicidade, é considerado um gás asfíxiante e pode levar ao óbito se respirado, mesmo em pequenas quantidades. O bag utilizado se mostra bastante seguro pois não apresenta vazamentos visíveis, mas a cautela no seu manuseio foi levada em consideração.

No caso do metano todas as áreas foram consideradas a partir dos valores encontrados pelo sensor DIC, devido a melhor sensibilidade apresentada sobre o sensor DCT. Para o monóxido de carbono (CO) o sensor DIC não apresenta

sensibilidade para os compostos CO e CO₂, portanto todas as análises serão feitas considerando somente o detector DCT.

Os testes de retenção foram realizados em um período de 24 dias, todos os compostos foram analisados simultaneamente, como já explicado anteriormente. A tabela 4.8 mostra os valores adquiridos pelo detector DCT de uma amostra de 99,9% de pureza de CO.

Tabela 4.8: áreas adquiridas pelo cromatógrafo GC2014 e pelo detector DCT para uma amostra de 99,9% de pureza de CO. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

CO		DCT
Dia	Teste	Área x 10 ⁻³ [μV]
1	1	711,09
	2	925,37
	3	963,92
	4	588,53
	5	543,21
2	6	649,69
	7	731,26
	8	735,72
	9	735,72
	10	714,67
3	11	694,38
	12	688,26
	13	719,93
	14	681,69
	15	700,92
25	16	617,94
	17	561,89
	18	591,99
	19	675,47
	20	617,94

O gráfico da figura 4.10 representa os valores da tabela 4.8, detectado pelo detector DCT instalado no cromatógrafo GC2014 Shimadzu.

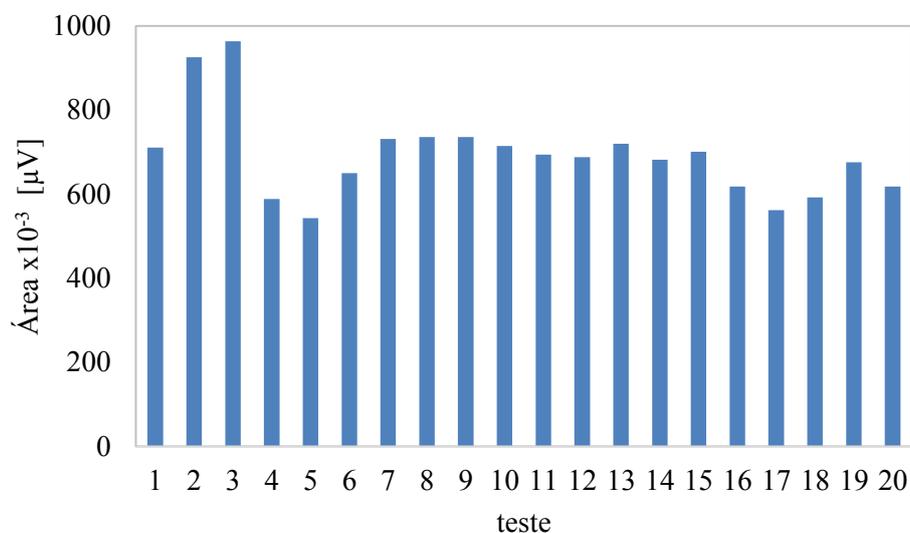


Figura 4.10: gráfico referente aos valores da tabela 4.8 pelo detector DCT. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

Da mesma maneira adotada para o metano, foi utilizado o critério de Chauvenet e calculada a média e o desvio padrão para cada dia de análise. Em seguida os dados obtidos foram dispostos em um gráfico para melhor visualização (fig. 4.11). A tabela 4.9 contém os cálculos estatísticos para cada dia de experimentos.

Tabela 4.9: área média por dia de experimento e desvios padrão, referentes à tabela 4.8. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

DCT			
Experimento	Dia	Área média x 10 ⁻³ [µV]	Desvio Padrão x 10 ⁻³
1	1	746,43	191,56
2	2	713,41	36,66
3	3	697,04	14,65
25	25	613,05	41,85

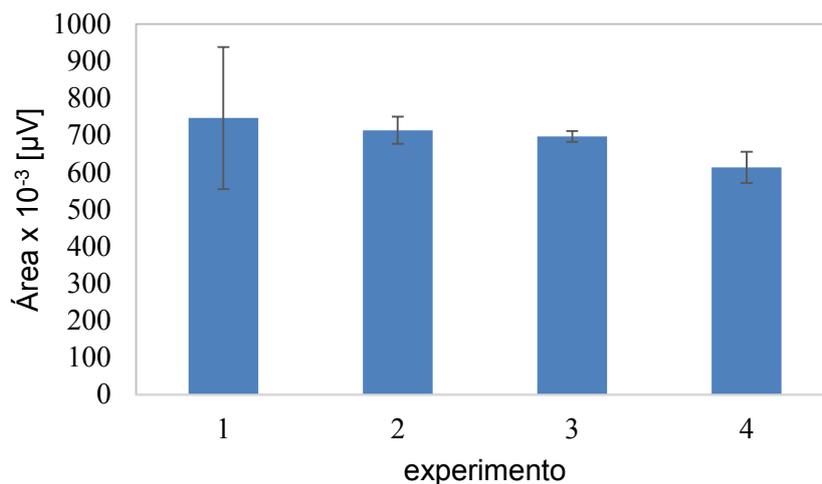


Figura 4.11: áreas médias e desvios padrão referentes à tab.4.9, pelo detector DCT. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

Como visto nos dados analisados para o metano os valores de desvio padrão encontrados para cada dia de experimento podem parecer elevados, mas deve-se atribuí-los ao tipo de injeção utilizada. Deste modo validamos o uso dos bags de coleta também para o monóxido de carbono – CO.

Seguindo o mesmo procedimento utilizado para o metano calculou-se os valores de média global das áreas de CO e o desvio padrão global, para levantar a curva de calibração. A tabela 4.10 e a figura 4.12 mostram os valores de área e desvio padrão médios e o coeficiente de variação encontrados.

Tabela 4.10: valores de área e desvio padrão globais e coeficiente de variação dos valores referentes à tabela 4.8. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

Valor médio global	
DCT	
Área x 10 ⁻³ [µV]	682,48
Desvio padrão x 10 ⁻³	109,85
Coeficiente de variação: CV (%)	15,12

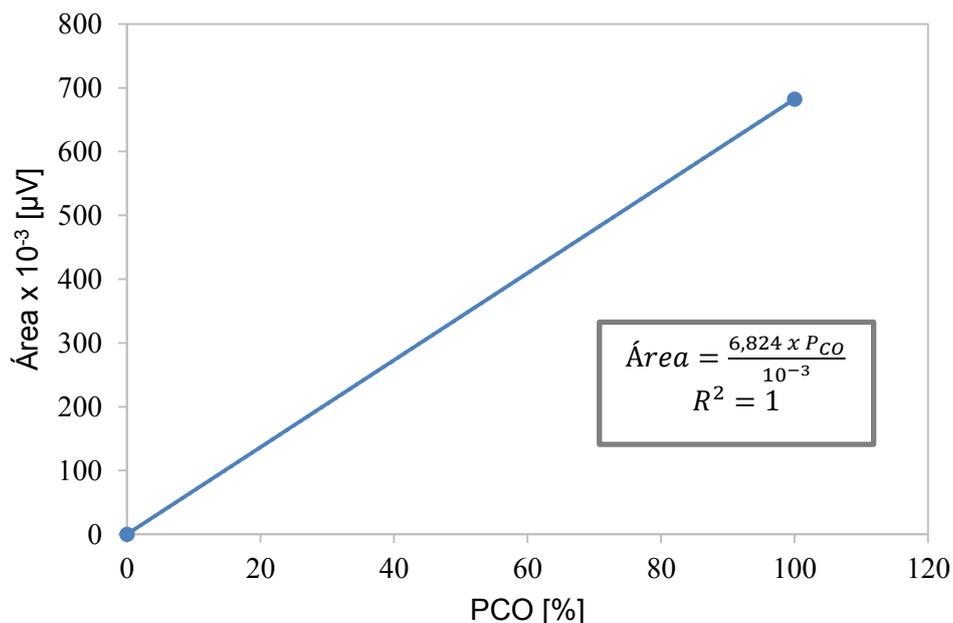


Figura 4.12: gráfico da curva de calibração para o CO a partir dos valores coletados pelo detector DCT do cromatógrafo GC2014. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

Da mesma forma foi comparado o valor de área obtida pelo cromatógrafo dos cilindros 1 e 2 com o valor de 99,9% de pureza. As amostras retiradas dos cilindros 1 e dois foram injetadas no cromatógrafo GC2014 da mesma maneira (cinco injeções em seqüência) e depois tratadas estatisticamente, como mostram as tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4.11: áreas referentes aos cilindros 1 e 2 lidas pelo cromatógrafo GC2014, com 49,970% e 33,010% de concentração volumétrica de CO. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

	Cilindro 1	Cilindro 2
	$P_{CO} = 49,970 [\%]$	$P_{CO} = 33,010 [\%]$
Teste	Área x $10^{-3} [\mu V]$	Área x $10^{-3} [\mu V]$
1	421,56	310,86
2	329,07	285,95
3	394,29	241,77
4	295,76	238,07
5	335,50	254,36

Tabela 4.12: média das áreas e desvio padrão para as concentrações de 49,970% e 33,010% e a comparação entre o valor de 99,9% de pureza. Fonte (OLIVEIRA, 2014).

Percentual em volume de monóxido de carbono P_{CH_4} [%]	Referência	Área média x 10^{-6} [μV]	Desvio padrão x 10^{-6}
0	Valor pré-definido	0,0	0,0
49,970	Tabela 4.11	355,23	51,32
33,010	Tabela 4.11	266,20	31,28
99,9	Tabela 4.10	682,48	109,85

Com as áreas médias e desvio padrão encontradas pôde-se construir a curva de calibração juntamente com os valores de diferentes concentrações e avaliar se esta curva é válida. Como pôde-se perceber a curva para o monóxido de carbono é suficiente para a calibração do componente em questão (fig. 4.13).

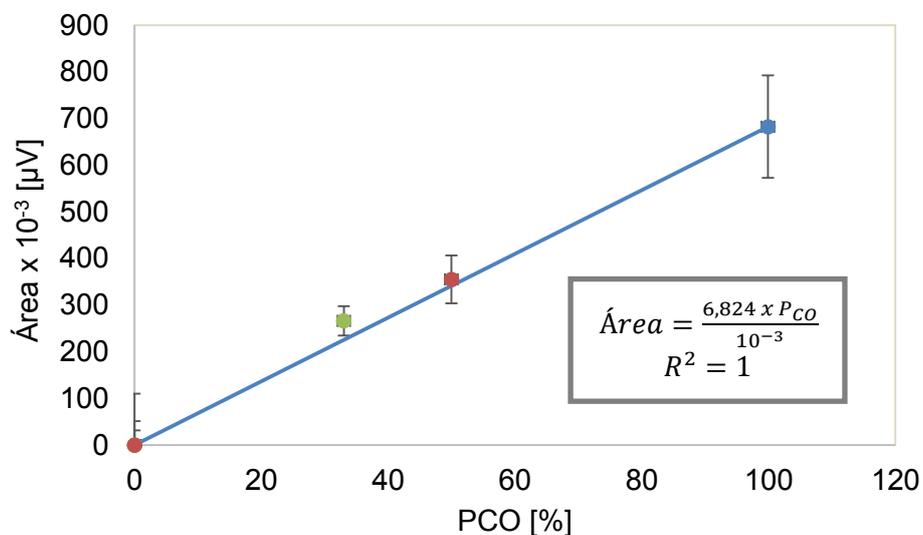


Figura 4.13: curva de calibração para o monóxido de carbono e os valores médios de diversas concentrações. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

4.2.3. Dióxido de carbono

Para o último elemento a ser analisado nesta pesquisa os mesmos procedimentos anteriores foram seguidos. As análises foram feitas no período de 25 dias, com cinco injeções diárias no cromatógrafo GC2014 da empresa Shimadzu. O

método, o gás de arraste e a coluna foram os mesmos descritos no início do capítulo. O tipo de injeção continuou sendo manual utilizando a mesma seringa que foi usada na calibração do metano e do monóxido de carbono.

Como visto anteriormente o detector DIC não possui sensibilidade para a detecção do CO e CO₂, deste modo todas as análises para este componente foram feitas utilizando o detector DCT.

As amostras de CO₂ utilizadas neste trabalho continham 99,9% de pureza assim como as outras amostras padrão descritas anteriormente. A figura 4.14 traz a resposta fornecida pelo cromatógrafo das cinco injeções realizadas durante o primeiro dia de experimento.

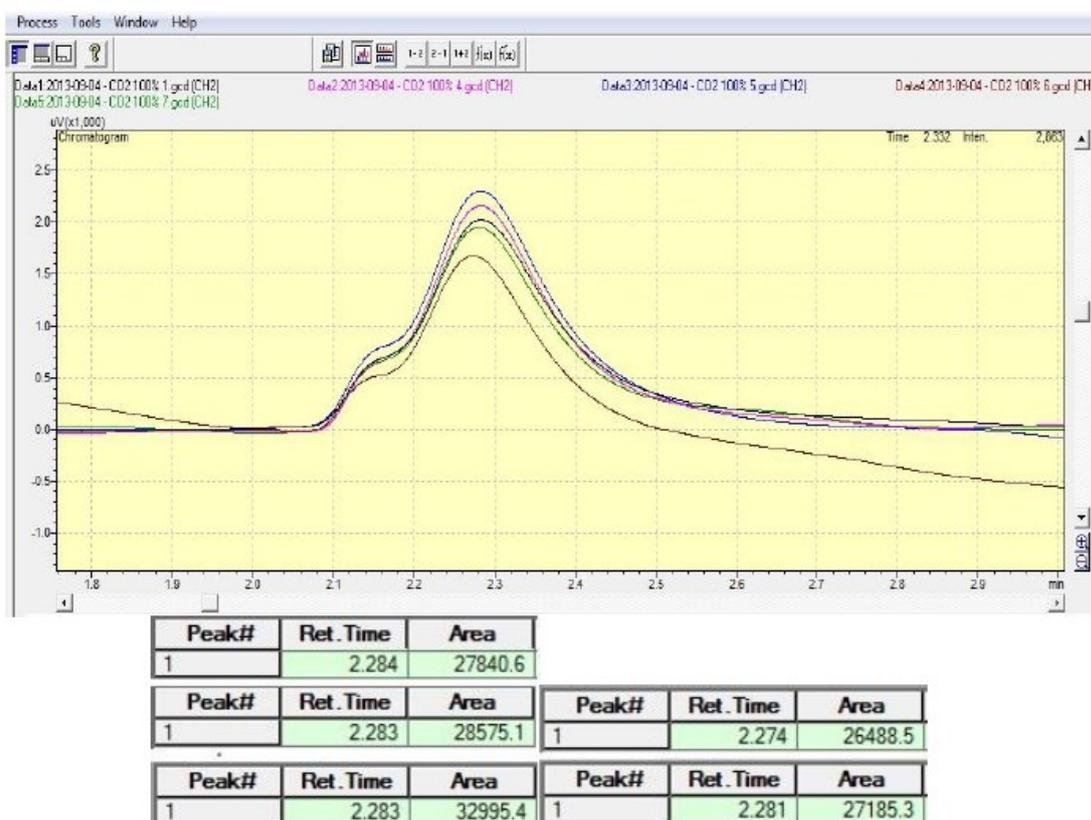


Figura 4.14: cromatograma feito pelo cromatógrafo GC2014 para as cinco injeções de CO₂ no primeiro dia de experimento para uma amostra de 99,9% de concentração. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

O cromatograma representado acima pela figura 4.14 mostra oscilações nos valores de área detectados pelo DCT, que podem vir do tipo de injeção utilizada, a manual, ou a imprecisão do operador ao realiza-la. Pôde-se identificar, no entanto, o tempo de retenção do componente que acontece por volta dos 2 minutos e 28 segundos e o valor das áreas oscilam em um valor de aproximadamente 29000 μ V.

Decidiu-se continuar com o teste de retenção do bag de coleta e após os 25 dias os dados foram tratados estatisticamente, a curva de calibração utilizando os pontos de zero e 99,9% de concentração de CO₂ foi construída. Da mesma maneira foi feita a verificação da curva com dióxido de carbono em diferentes concentrações obtidos dos cilindros 1 e 2, anteriormente utilizados. Os valores de área encontrados pelo DCT para as cinco injeções da mistura do Cilindro 1 com 40,080% de dióxido de carbono foram dispostas em um cromatograma, como mostra a figura 4.15.

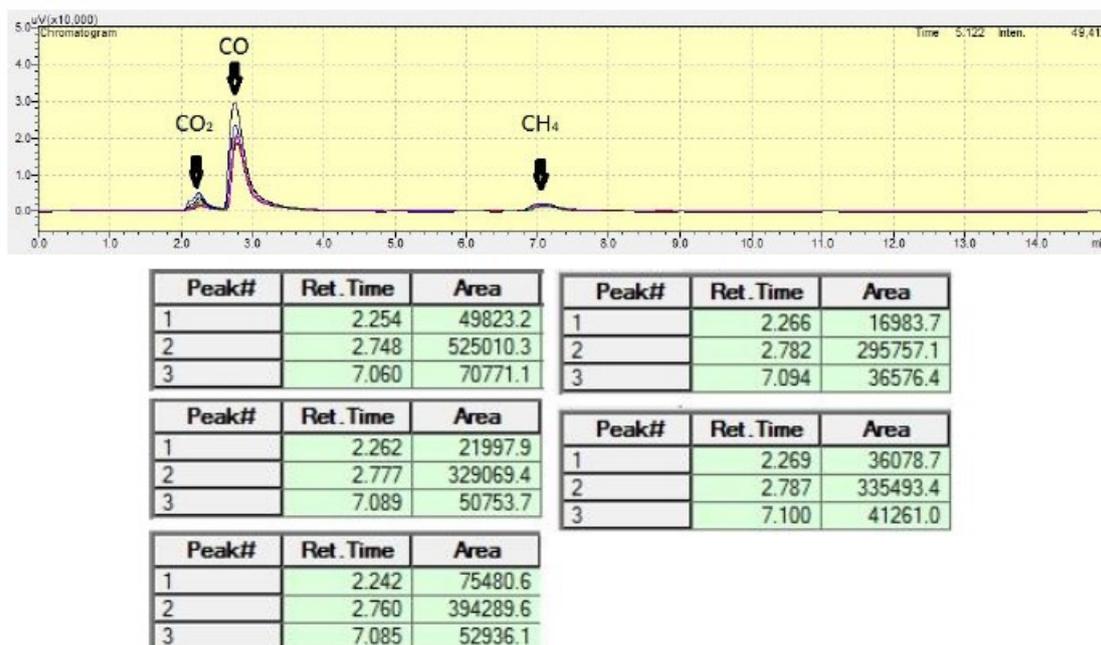


Figura 4.15: áreas adquiridas pelo cromatógrafo GC2014 com detector DCT para uma concentração de 40,080% de dióxido de carbono – CO₂. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Os picos representados na figura 4.15 mostram uma grande oscilação nos valores de área, com um desvio padrão de área médio de 40000 μV, o que mostra uma grande imprecisão na leitura desse componente.

Com o objetivo de se conseguir outro ponto de comparação entre os valores de máxima concentração (99,9% de pureza) e de 40,080% foi feita a análise utilizando a mistura contida no Cilindro 2 com 33,040% de concentração volumétrica. A figura 4.16 mostra os valores de área encontrados para esta mistura.

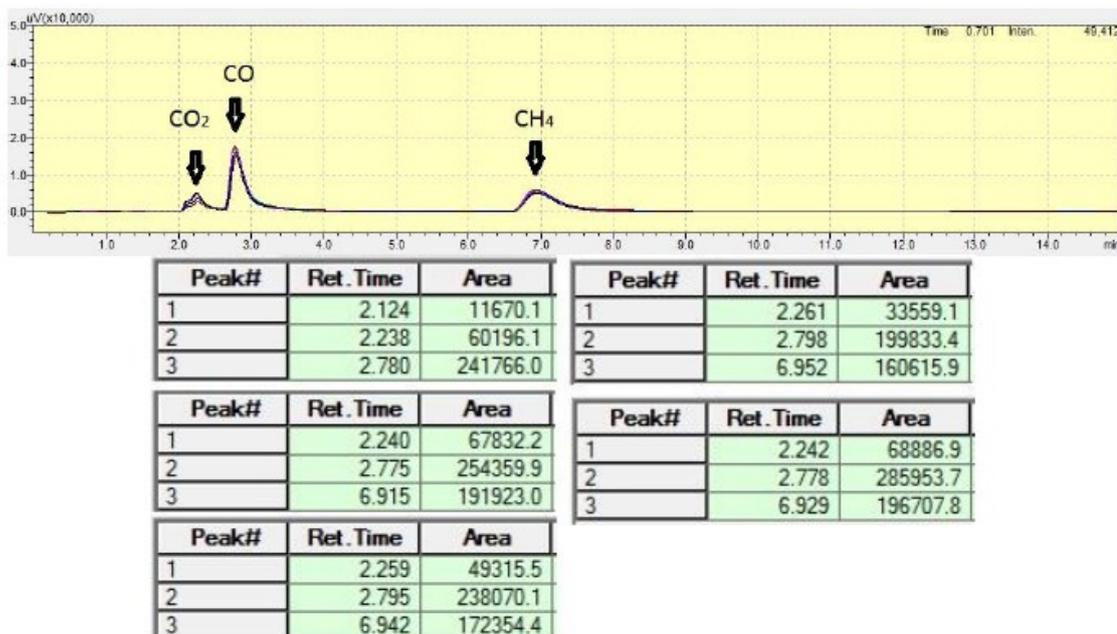


Figura 4.16: áreas adquiridas pelo cromatógrafo GC2014 com detector DCT para uma concentração de 33,040% de dióxido de carbono – CO₂. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Como esperado as amostras injetadas apareceram no mesmo tempo de retenção, em aproximadamente 2,3 segundos, e também apresentaram um desvio padrão de área média bastante elevado. Para um melhor entendimento os valores de concentração volumétrica de 33,040%, 40,080% e 99,9% foram dispostos em um único cromatograma de acordo com a figura 4.17.

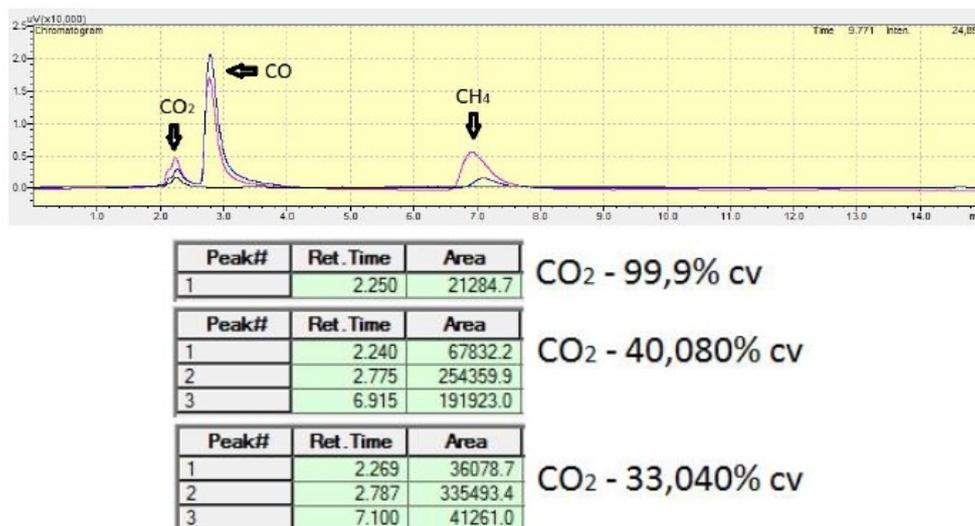


Figura 4.17: comparação entre os três valores de concentração em volume de dióxido de carbono adquiridos pelo cromatógrafo GC2014 da Shimadzu representados em um cromatograma. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Um fator curioso pode ser observado nos valores apresentados pela figura 4.17, a área de concentração volumétrica de 99,9% de CO₂ é inferior ao valor das áreas de concentrações 33,040% e 40,080%. A primeira hipótese para este caso foi de que havia contaminação nos bags Tedlar ou na microsseringa utilizados nos testes, porém todos os procedimentos de limpeza e armazenamento foram seguidos com precisão. Outra hipótese foi de que o cilindro em que a amostra de 99,9% de concentração em volume estivesse contaminada. Para tal outro bag foi enchido com a mesma concentração volumétrica, de um cilindro diferente, mas ao realizar todos os testes novamente foi observado o mesmo comportamento.

A injeção manual da amostra no injetor do cromatógrafo é um procedimento bastante utilizado, mas exige muita precisão de movimentos do pesquisador e se mostra neste estudo como uma provável fonte de erro, causando aumento do desvio padrão. Neste estudo foi escolhido um único operador responsável por injetar as amostras de maneira padronizada a fim de evitar erros na injeção devido a diferenças de manuseio do aparelho. Descarta-se a possibilidade de interferências de outras substâncias ao longo da coluna, visto o rigoroso procedimento de limpeza que é feita no equipamento ao fim de cada experimento, no qual o fluxo contínuo do gás hidrogênio (gás de arraste) passa por aproximadamente 30 minutos entre cada final de experimento e a próxima injeção. Além da rotina de limpeza diária da linha, antes do início das injeções, quando ao ligar o GC, o gás inerte percorre livremente a coluna por 50 minutos. As condições do cromatógrafo também foram rigorosamente as mesmas em cada experimento, tanto internas (como limpeza, detectores, temperaturas e pressão) como externamente (temperatura ambiente, manuseios).

Sendo assim descobriu-se ser inviável a construção da curva de calibração para o dióxido de carbono – CO₂ utilizando nestas condições, ficando impossibilitada a quantificação da emissão de gás carbônico (CO₂) neste trabalho.

De posse das curvas de calibração dos componentes CH₄ e CO pôde-se prosseguir com a pesquisa a fim de se obter a concentração em volume destes componentes na emissão do biogás na produção de carvão vegetal, como será discutido no próximo capítulo.

Capítulo V

Análise cromatográfica e quantificação volumétrica do biogás

Este capítulo trata dos procedimentos e resultados de oito experimentos de simulação de um ciclo completo de carbonização e sua relação direta entre a temperatura de carbonização e as emissões de metano e monóxido de carbono, juntamente com a determinação da concentração destes compostos na emissão de biogás durante a produção de carvão vegetal.

Além da determinação da concentração de CH₄ e CO na produção de carvão vegetal os resultados aqui discutidos trazem a informação do período de emissão destes compostos, que é de suma importância, visto o alto custo financeiro e o longo período de tempo que envolve a coleta e análise dos gases nesse tipo de pesquisa.

5.1. Produção de carvão vegetal em laboratório

Para a obtenção de um carvão com a qualidade exigida para a indústria siderúrgica foi necessário adaptar o processo produtivo para fabricação em laboratório em que as mesmas normas e matérias primas foram utilizadas.

As amostras estocadas em laboratório eram da espécie *Eucalyptus urophylla* foram cedidas por uma empresa produtora de carvão vegetal com teor de umidade de 9 a 10%. Em campo, as toras de madeira foram dispostas em ambiente aberto para secagem natural até atingirem 30% de umidade e posteriormente levadas para secagem em fornos industriais com temperatura adequada para obtenção de teores de umidade em torno de 10%.

Em laboratório, as amostras foram estocadas durante 4 meses, em uma caixa fechada livre da incidência de sol, chuva e, umidade e a cada utilização eram levadas à estufa para secagem. As lascas de madeira foram cortadas em tamanhos similares de modo a caberem em um forno de aço carbono que possui 75 mm de diâmetro externo e 60mm de diâmetro interno do bocal, 120mm de diâmetro da base, 110 mm de altura do gargalo e 105 mm de altura da base, como mostra a figura 5.1.

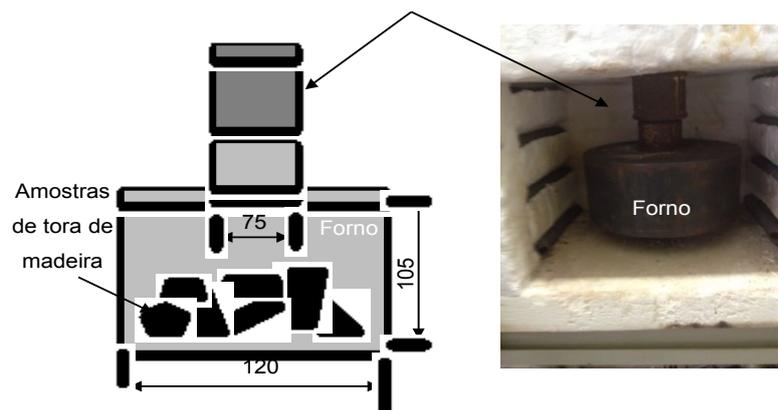


Figura 5.1: desenho esquemático do forno de aço carbono e sua instalação no forno mufla. Fonte: arquivos do LTCM

O desenvolvimento deste forno foi necessário para garantir que todo o oxigênio presente neste recipiente fosse consumido no início do processo, impedindo que mais oxigênio entrasse, e que assim a fumaça produzida pela pirólise fosse conduzida pela tubulação de exaustão até o exterior do laboratório. A contínua produção de fumaça impediu que o ar atmosférico retornasse pela tubulação de exaustão mantendo a reação de pirólise até o fim.

As lascas foram então pesadas em uma balança de precisão, separadas e identificadas em lotes de 300g aproximadamente, estando então devidamente prontas para serem enfiadas como mostra a figura 5.2. Posteriormente os lotes foram acondicionados no forno de aço carbono de maneira a proporcionar uma boa distribuição do calor em todas as lascas de madeira e possibilitar a saída adequada dos gases oriundos do ciclo de carbonização. Em cada ciclo foi utilizado um único lote de amostras.



Figura 5.2: lote de amostras pesado em balança de precisão. Fonte: Arquivos do LTCM.

A produção de um carvão de qualidade não depende somente de uma boa madeira, mas principalmente de um controle adequado de temperaturas durante o ciclo de carbonização. Para que este controle seja bem-sucedido há necessidade de uma boa instrumentação e uma escolha sensata de equipamentos.

5.2. Curva de carbonização

A pirólise é uma reação química em que estruturas moleculares são degradadas pela ação da temperatura, em um ambiente com pouquíssimo ou nenhum oxigênio. Acontece em temperaturas a partir de 200°C, liberando como subprodutos água, líquidos orgânicos, gases condensáveis e não condensáveis e, como produto final o carvão.

A relação tempo *versus* temperatura tem papel fundamental na qualidade do carvão produzido, pois afeta diretamente suas características físicas como, por exemplo, a friabilidade. Assim uma curva de temperatura *versus* tempo adequada é necessária para garantir a qualidade final do produto, levando em consideração todas as exigências da indústria siderúrgica.

Tais características são indicadas pela técnica chamada Análise Imediata, tratada na norma NBR ABNT 8112. Os equipamentos e procedimentos descritos na norma para a determinação das propriedades do carvão vegetal por meio da Análise Imediata são: balança com capacidade para 1,0 kg e precisão de 1%; balança analítica com precisão de 0,1 mg; cadinho com tampa, com capacidade para volume de 25 cm³; estufa com capacidade para atingir a temperatura de 110°C; mufla com capacidade para atingir a temperatura de 1000°C; dessecador para armazenar as amostras e retirar a umidade.

A siderurgia usa como referência a Análise Imediata para a identificação de um lote de carvão vegetal adequado para os fornos de produção de ferro gusa, que prevê uma umidade inferior a 8%, teor de cinzas inferior a 2%, materiais voláteis variando de 23% a 25% e carbono fixo superior a 70%.

Para este trabalho a curva de temperatura foi baseada no trabalho de Oliveira (2009), que promoveu a instrumentação e análise térmica de fornos reais do tipo RAC 220 destinados à produção de carvão vegetal, definiu os níveis mínimos e máximos de temperatura, e o tempo de secagem e pirólise adequados para carbonizar madeira da espécie *Eucalyptus Urophylla*. A primeira tentativa (fig. 5.3) o carvão produzido em laboratório apresentou rendimento gravimétrico de aproximadamente 21%, que é inferior ao esperado em um processo produtivo controlado. Oliveira (2009) relata rendimentos gravimétricos obtidos em campo variando de 30% a 40%.

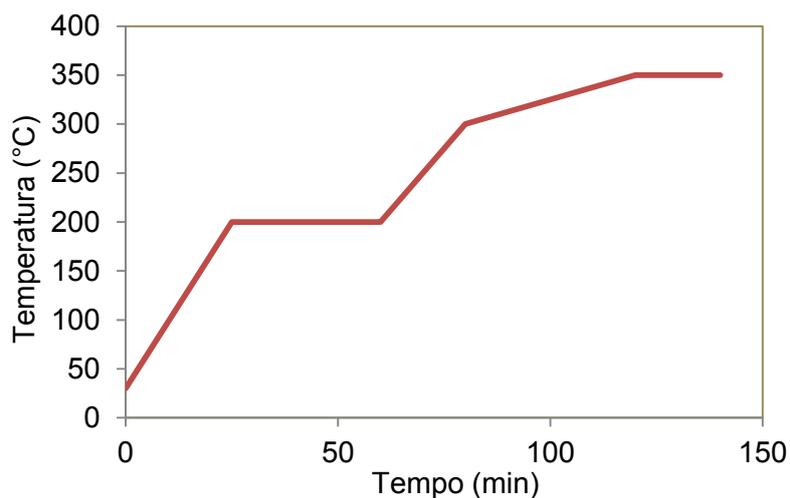


Figura 5.3: Primeira curva de temperatura ajustada para a produção de carvão vegetal em laboratório. Fonte: (Maia, 2014).

Notou-se então que o aquecimento a 200°C nos primeiros 30 minutos de carbonização não é indicado para a coleta de gases, pois ainda há presença de umidade da madeira, gerando acúmulo de líquidos no sistema de coleta de gases. O carvão produzido a partir dessa curva apresentou teor de materiais voláteis a 23,3%, teor de cinzas 1,7 % e carbono fixo de 57,8%. Desenvolveu-se, então, a segunda curva (fig. 5.4).

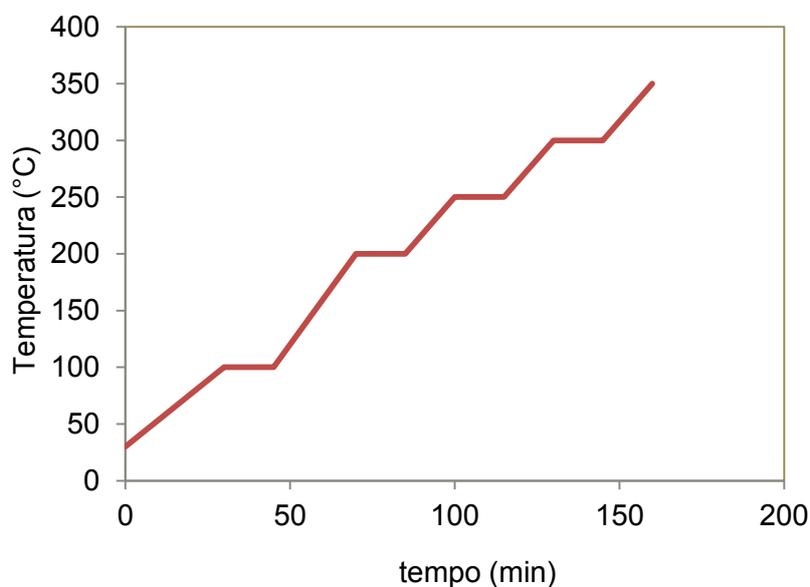


Figura 5.4: Ajuste na curva de temperatura para carbonização de madeira em laboratório. Fonte: (Maia, 2014).

Na segunda curva de temperatura, prolongou-se o período de aquecimento a 200°C para 70 min, tempo suficiente para a evaporação da umidade total da madeira. Assim a obteve-se resultados satisfatórios ao coletar amostras dos gases, entretanto a análise imediata do carvão produzido não apontou os resultados adequados, apresentando 3,2 % de teor de cinzas, 29% de materiais voláteis e carbono fixo de 65%.

Desenvolveu-se então a terceira curva de temperatura, tendo em vista que carbonizações realizadas com aquecimento mais lento apresentam carvão com melhores características físicas. A terceira curva de temperatura fez-se apropriada para este estudo, uma vez que o carvão produzido apresentou teor de cinzas em 1,9%, teor de materiais voláteis de 25% e carbono fixo em 72% (tabela 5.1).

Tabela 5.1: Comparação entre o carvão produzido na indústria e o carvão produzido em laboratório utilizando a norma ABNT NBR 8112.

	Teor de Cinzas	Teor de mat. Voláteis	Teor de carbono fixo
Carvão produzido na indústria	Inferior a 2%	23% a 25%	Superior a 70%
Carvão produzido em laboratório	1,9%	25%	72%

A carbonização ocorre no período de 5 horas e 36 minutos, como pode ser visto na figura 5.5, atingindo a temperatura máxima de 417°C com 3 horas e 36 minutos. Esta curva mantém uma temperatura estável à 417°C por mais 3h, até que começa a decrescer gradualmente até a temperatura ambiente.

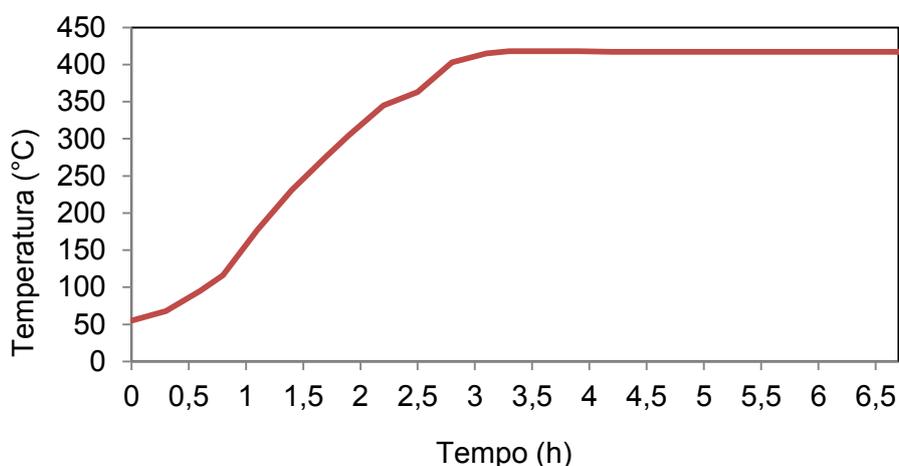


Figura 5.5: Curva de temperatura adotada para a produção de carvão vegetal em laboratório. Fonte: (Maia, 2014).

5.3. Processo de carbonização em laboratório

Nesta etapa do trabalho descreve-se os resultados obtidos durante oito experimentos de ciclos completos de carbonização, afim de se obter o percentual de metano e monóxido de carbono emitidos no biogás. Durante o processo de carbonização as temperaturas foram monitoradas e a cada período de tempo amostras de biogás foram colhidas e levadas ao cromatógrafo CG2014 da Shimadzu, ajustado com os mesmos parâmetros descritos no capítulo III.

A injeção foi feita manualmente com a mesma seringa Hamilton Gastight LTN 81343 e utilizou-se para cada coleta bags *Tedlar Stock* com união *Jacto* com *septum*. Cada ciclo de carbonização foi denominado de Teste 1 a Teste 8, conforme a tabela 5.2.

Tabela 5.2: valores de área detectados pelo cromatógrafo CG2014 pelo detector DIC para o metano – CH₄. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Metano – CH ₄									
Área [μV] – DIC									
Tempo [h]	Temp. [°C]	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6	Teste 7	Teste 8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	27.708	40.736	0	0	0	0	0	0
2,2	345	107.677	165.215	740.402	716.886	45.478	91.884	0	124.588
2,5	363	193.394	424.465	603.14	452.737	64.412	48.903	140.367	269.730
2,8	403	535.764	1021.307	788.891	1.067.034	11.370.159	2.712.524	289.730	786.084
3,1	415	1385.73	1975.043	839.495	784.831	10.063.322	9.413.613	216.084	1.153.173
3,3	418	1760.615	2402.33	897.084	450.516	8.989.446	7.319.920	3.739.146	2.901.724
3,6	418	1473.776	2021.48	307.5	601.742	6.612.786	3.925.460	3.010.201	2.167.787
3,9	418	1564.732	652.573	85.636	284.766	1.349.876	2.703.831	1.933.777	1.610.443
4,2	417	1793.126	296.658	30.446	95.706	3.812.071	1.309.976	2.073.761	942.040
4,4	417	1917.928	88.543	0	48.580	2.465.290	1.468.225	1.167.699	667.485
4,7	417	370.318	156.428	0	23.459	1.326.744	1.136.297	851.003	499.552
5	417	370.486	0	8613.477	13.348	1.222.713	813.978	697.619	509.317

5,3	417	303.727	235.729	1043.397	0	943.532	729.143	523.720	415.759
5,6	417	277.864	0	651.012	1.449.110	796.599	541.408	487.935	421.576
5,8	417	0	0	525.42	617.492	668.098	469.865	463.125	293.419
6,1	417	0	0	533.043	519.690	511.782	409.556	0	0
6,4	417	0	0	0	0	503.383	421.611	0	0
6,7	417	0	0	0	0	213.173	0	0	0

Os valores de área apresentados na tabela 5.2 mostram um comportamento semelhante entre os testes realizados, a emissão de CH₄ começa em torno de 2,2 horas de teste. Há realmente uma discrepância de teste para teste em relação a emissão ou não de metano, atribui-se este fato à madeira, que por ser um composto orgânico pode variar em sua composição química a cada amostra de madeira. Mesmo dentro de um lote de toras de eucalipto as madeiras selecionadas podem variar de tamanho, forma, cor e dentro de um experimento pequeno como este realizado em laboratório, onde são enfiados cerca de 300g de madeira, esta diferença pode se tornar significativa.

De posse dos valores de área lidos pelo cromatógrafo e da curva de temperatura de carbonização, foi possível montar um gráfico que relaciona as emissões de metano durante o ciclo de carbonização e em qual temperatura esse fenômeno se deu (fig. 5.6).

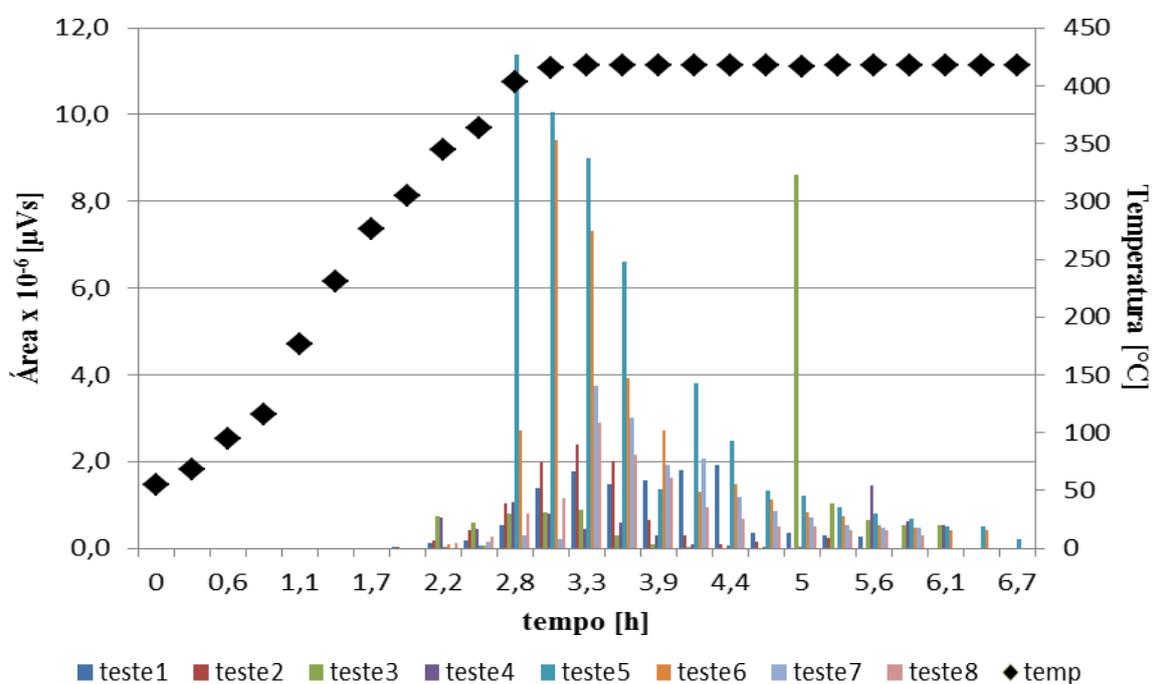


Figura 5.6: área adquirida em cromatógrafo (com detector DIC) para a emissão de metano durante um ciclo de carbonização, em diversas temperaturas. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

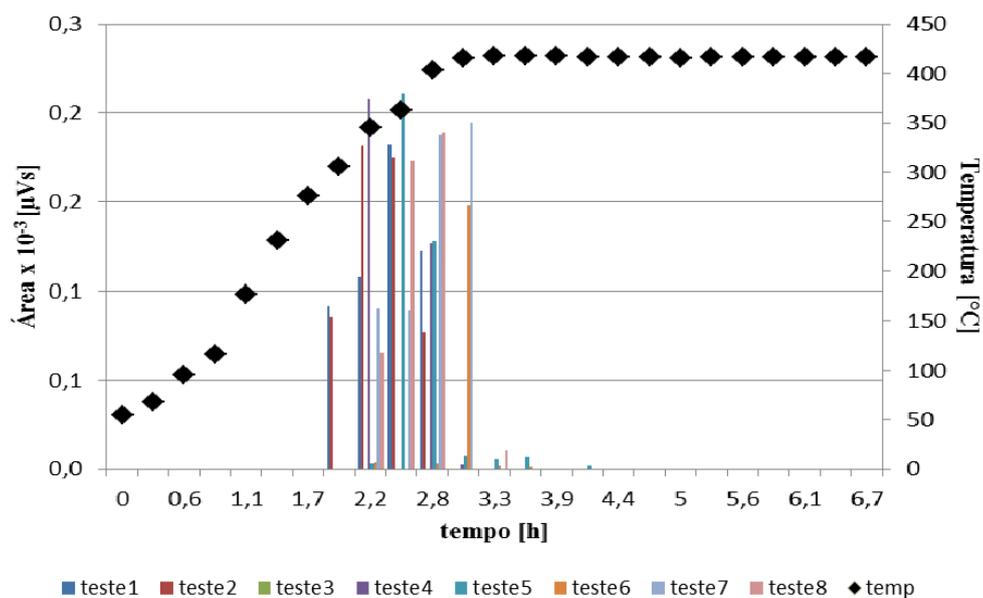


Figura 5.7: área adquirida em cromatógrafo (com detector DCT) para a emissão de monóxido de carbono durante um ciclo de carbonização, em diversas temperaturas. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Pela observação das tabelas 5.2 e 5.3 pode-se perceber que as emissões de metano e monóxido de carbono acontecem quase que simultaneamente, sendo que a emissão de CO acontece por cerca de 1 hora e a de metano se dá por quase quatro horas.

A porcentagem volumétrica de CH₄ e CO contida no biogás foi calculada através da curva de calibração encontrada no capítulo IV para cada elemento, respectivamente. Os valores de porcentagem em volume para o metano estão dispostos na tabela 5.4.

Tabela 5.4: porcentagem em volume das emissões de metano durante o ciclo de carbonização calculados a partir da curva de calibração para o CH₄. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Metano – CH ₄									
Percentual de CH ₄ ($P_{CH_4} = \text{Área} / 3,2099 \times 10^6$) [%] – DIC									
Tempo [h]	Temp. [°C]	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6	Teste 7	Teste 8
0,0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0
2,2	345	0,03	0,05	0,23	0,22	0,01	0,03	0	0,04
2,5	363	0,06	0,13	0,19	0,14	0,02	0,02	0,04	0,08
2,8	403	0,17	0,32	0,25	0,33	3,54	0,85	0,09	0,24
3,1	415	0,43	0,62	0,26	0,24	3,14	2,93	0,07	0,36
3,3	418	0,55	0,75	0,28	0,14	2,8	2,28	1,16	0,9
3,6	418	0,46	0,63	0,1	0,19	2,06	1,22	0,94	0,68
3,9	418	0,49	0,2	0,03	0,09	0,42	0,84	0,6	0,5
4,2	417	0,56	0,09	0,01	0,03	1,19	0,41	0,65	0,29
4,4	417	0,6	0,03	0	0,02	0,77	0,46	0,36	0,21
4,7	417	0,12	0,05	0	0,01	0,41	0,35	0,27	0,16
5,0	417	0,12	0	2,68	0	0,38	0,25	0,22	0,16
5,3	417	0,09	0,07	0,33	0	0,29	0,23	0,16	0,13
5,6	417	0,09	0	0,2	0,45	0,25	0,17	0,15	0,13
5,8	417	0	0	0,16	0,19	0,21	0,15	0,14	0,09
6,1	417	0	0	0,17	0,16	0,16	0,13	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0,16	0,13	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0,07	0	0	0

Analogamente, a porcentagem em volume de monóxido de carbono emitido durante um ciclo completo de carbonização foi calculada a partir da curva de calibração para o CO, conforme a tabela 5.5.

Tabela 5.5: porcentagem em volume das emissões de metano durante o ciclo de carbonização calculados a partir da curva de calibração para o CO. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Monóxido de Carbono – CO									
Percentual de CO ($P_{CO} = \text{Área} / 6,8248 \times 10^3$) [%]									
Tempo [h]	temp. [°C]	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6	Teste 7	Teste 8
0,0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	13,5	12,6	0	0	0	0	0	0
2,2	345	15,8	26,7	0	30,5	0,5	0,6	13,3	9,6
2,5	363	26,7	25,6	0	0	30,9	0	13,1	25,4
2,8	403	17,9	11,3	0	18,5	18,7	0,5	27,5	27,7
3,1	415	0	0	0	0,4	1,1	21,7	28,5	0
3,3	418	0	0	0	0	0,8	0,3	0	1,6
3,6	418	0	0	0	0	1	0,2	0	0
3,9	418	0	0	0	0	0	0	0	0
4,2	417	0	0	0	0	0,3	0	0	0
4,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
4,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,0	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,6	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,8	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,1	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0

Para um melhor entendimento dos dados de porcentagem volumétrica adquiridos foram gerados os gráficos 5.8 e 5.9 para os componentes metano e monóxido de carbono, respectivamente.

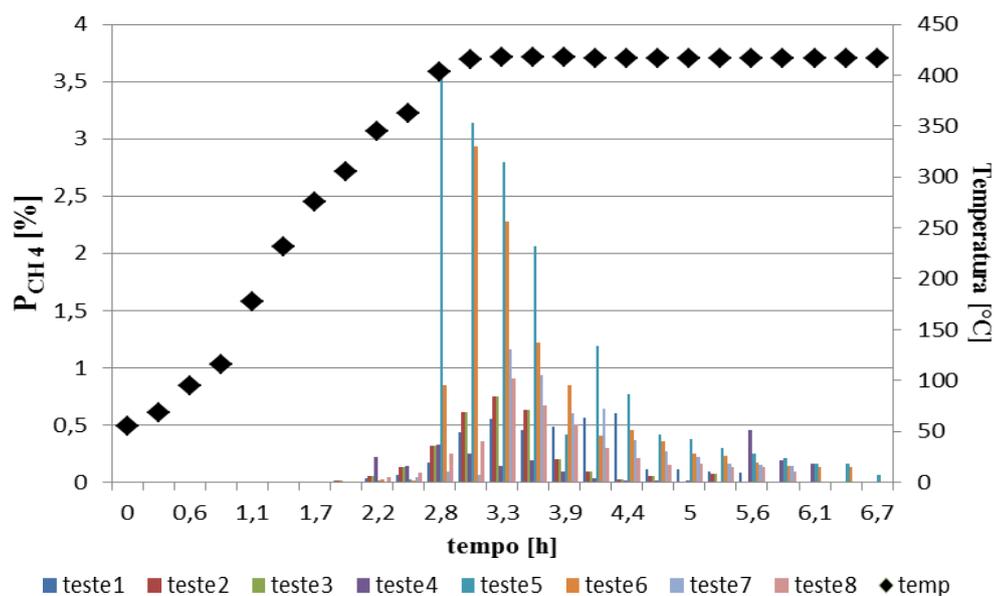


Figura 5.8: concentração volumétrica de metano (CH_4) contido no biogás em várias etapas do ciclo de carbonização do eucalipto da espécie *Eucalyptus Urophylla*. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

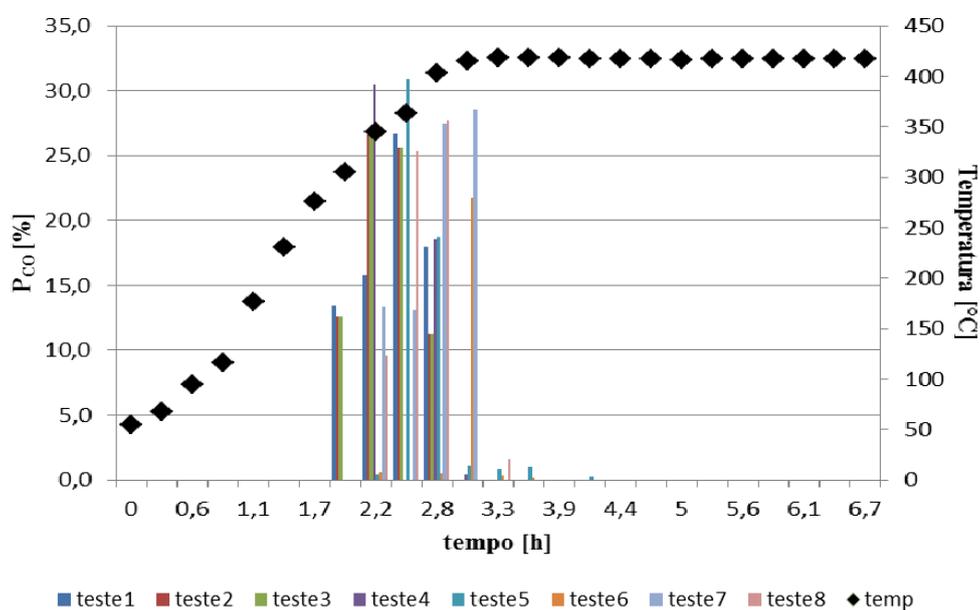


Figura 5.9: concentração volumétrica de monóxido de carbono (CO) contido no biogás em várias etapas do ciclo de carbonização do eucalipto da espécie *Eucalyptus Urophylla*. Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Capítulo VI

Conclusões

Durante as análises cromatográficas das amostras de biogás percebeu-se que as emissões de metano e monóxido de carbono podem apresentar variações significativas, mesmo que a quantidade de madeira utilizada, os procedimentos de aquisição e manuseio das amostras forem mantidos iguais em todos os ciclos de carbonização realizados. Acredita-se que este fato aconteça devido as particularidades de cada madeira em que se retirou as amostras, ficou constatado que é difícil manter um padrão de composição quando se trata de matéria orgânica. De acordo com a literatura (TRUGILHO, LIMA e MENDES, 2009) a madeira apresenta variações tanto em aspectos anatômicos quanto em aspectos físico-químicos quando há uma mudança do raio e idade. Para os testes, as amostras de madeira utilizadas possuem a mesma idade, porém devido à baixa quantidade de madeira enfiada, a influência radial pode ser o causador das variações. Garantir que as amostras tenham a mesma posição radial é inviável e não representaria um processo real, onde são enfiadas toras de dimensões variadas.

Em contrapartida, notou-se que o comportamento das emissões de CH₄ e CO é semelhante, iniciando em tempos aproximados dentro do ciclo. A emissão de metano por sua vez aparece após a etapa de secagem da madeira coincidindo com a etapa de pirólise, começando quando a temperatura atinge por volta dos 300°C (tendo sua maior emissão registrada em 400°C), permanecendo por quase 4 horas. Outro fato observado é de que apesar da temperatura se estabilizar em 417°C as emissões vão diminuindo conforme o tempo.

A emissão do monóxido de carbono apesar de coincidir com a emissão do metano se dá por um tempo menor, cerca de uma hora após o início da etapa de pirólise, quando a temperatura do ciclo atinge cerca de 300°C. Observando os oito ciclos de carbonização realizados pôde-se constatar que a emissão de metano acontece cerca de 3,5 horas após o início da carbonização da madeira, quando as temperaturas atingem 417°C. As emissões de monóxido de carbono se dão após cerca de 2,5 horas do início do ciclo, quando as temperaturas atingem 300°C, sendo assim quando as metano estão em seus valores máximos as emissões de monóxido de carbono estão em seu estágio final, em um intervalo de 40 minutos aproximadamente.

O estudo realizado neste trabalho possibilitou a quantificação da concentração em volume dos componentes CH₄ e CO na emissão de biogás proveniente da síntese de biomassa vegetal, bem como o período em que as emissões acontecem, tornando-se um trabalho de relevância para estudos relacionados à carbonização da madeira bem como para trabalhos relacionados a emissões de gases de efeito estufa e seus impactos causados ao meio ambiente.

Referências Bibliográficas

ABRACAWE. **ANUÁRIO ESTATÍSTICO**. Belo Horizonte, Associação Brasileira de Florestas Renováveis. 19p. 1999.

AMS-III.K.: “Avoidance of methane release from charcoal production by shifting from traditional open-ended methods to mechanized charcoaling process.” Protocolo disponível em <http://cdm.unfccc.int>. Acesso em 13 de janeiro 2018.

AM0041: “Mitigation of Methane Emissions in the Wood Carbonization Activity for Charcoal Production” Protocolo disponível em <http://cdm.unfccc.int>. Acesso em 13 de janeiro 2018.

Associação Brasileira de Imprensa – ABI. <http://www.abi.org.br/carvoeiros-i/>. Acessado em 20 de janeiro de 2018.

BOHRZ, G. I., **Geração de Metano em Lagoa Anaeróbia: Um Estudo de Caso em Abatedouro de Bovinos**, Dissertação de Mestrado na Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.

CIOLA, R., **Fundamentos da cromatografia a gás**. Ed. Edgard Blucher Ltda. p. 114-121. São Paulo, 1985.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. Unicamp. p. 17-18; 204-228. Campinas, 2014.

COSTA, F. S et al. **Métodos para Avaliação das Emissões de Gases do Efeito Estufa no Sistema Solo-Atmosfera**. Ciência Rural, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 693-700, 2006.

CTGÁS, Centro de Tecnologia em gás. **Cromatografia e Qualidade do gás Natural**. Apostila do curso de Inspeção de Sistemas de Medição de Gás Natural. Disponível em http://ead2.ctgas.com.br/a_rquivos/inspecao_sistemas_de_gas/Cromatografia/Modulo_1_-_Desafio_1_-_Definicao_de_Cromatografia_-_Parte_I_PDF.pdf. Acessado em dez/2018.

DEL GRANDE, M. **Cromatografia Gasosa, Curso de Aplicação**. Sinc de Brasil. 2010. Disponível em <http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/1%B0%20Minicurso%20Produ%E7%E3o%20e%20Qualidade%20de%20Biodiesel/cromatografiagasosa.pdf>. Acessado em dez 2017.

DIAS, J. W. C., **Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos- Manual de Operação**. Empresa Energética, Rio de Janeiro, 1997.

FRANCO, N. M. **Mudanças climáticas e oportunidades de negócio para pequenas empresas** -- Brasília: SEBRAE, 2008. Disponível em [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/B4E3790E4E456B7E832574400062FA64/\\$File/NT00037916.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/B4E3790E4E456B7E832574400062FA64/$File/NT00037916.pdf). Acesso em jul. /2017.

GODOY, G. M. S.; PAMPLONA. **O Protocolo de Kyoto e os países em desenvolvimento**. Pesquisa & Debate (PUCSP. 1985. Impresso), v. 18, p. 329-353, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2016**. Rio de Janeiro, v.31, n. 2, 2016. Disponível em: < https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2016_v31.pdf > Acesso: 20 jan.2018.

MORALES, R. C. **Caracterização estrutural e composicional do carvão vegetal derivado de madeira e bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado. 1999. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MAIA, I. M. O. **Proposta de Metodologia Experimental para a Análise e Quantificação da Emissão de Metano com Aplicação na Produção de Carvão Vegetal em Laboratório**. 2012. 88 fls Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

OLIVEIRA, R.L.M., **Instrumentação e Análise Térmica do Processo de Produção de Carvão Vegetal**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. MG. 2009.

OLIVEIRA, R. L. M. **Análise térmica, cromatográfica e energética do biogás proveniente da produção de carvão vegetal em laboratório**. Tese (doutorado).

Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. Brasil. 2014.

OLIVEIRA, R., FIGUEIRA JR, E e MULINA, B. H., **Um Comparativo Térmico de Três Fornos Utilizados do Processo de Carvão Vegetal**. XX POSMEC, Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. MG. 2010.

SHIMADZU, Catálogo de cromatógrafos gasosos. Disponível em <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/gc/gc2014.shtml>. Acessado em jan. /2018.

SHUTTERSTOCK, **The Greenhouse Effect**. (2018). Disponível em <https://www.shutterstock.com/pt/image-illustration/greenhouse-effect-computer-graphic-76033612?src=yKeK7RYSHbEUtebqRiY2AQ-1-1>. Acessado em janeiro de 2018.

SUPELCO, GC COLUMN SELECTION GUIDE: ACHIEVE OPTIMAL METHOD PERFORMANCE, Relatório Técnico, 2013. Disponível online em: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General_Information/t407133.pdf

TRUGILHO, P. F; SILVA, D. A. **Influência da temperatura final de carbonização nas Características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá**. 1998. Revista *Árvore*, Viçosa, v.21, n.1, pp. 113-130.