

**IVANA MÁRCIA OLIVEIRA MAIA**

**PROPOSTA DE METODOLOGIA  
EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE E  
QUANTIFICAÇÃO DA EMISSÃO DE METANO  
COM APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO  
VEGETAL EM LABORATÓRIO**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**2014**

**IVANA MÁRCIA OLIVEIRA MAIA**

**PROPOSTA DE METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA A  
ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO DA EMISSÃO DE METANO COM  
APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM  
LABORATÓRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Transferência de calor e massa e mecânica dos fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Euclides Antonio Pereira de Lima

**UBERLÂNDIA - MG  
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

---

M217p 2012 Maia, Ivana Márcia Oliveira, 1964-  
Proposta de metodologia experimental para a análise e quantificação da emissão de metano com aplicação na produção de carvão vegetal em laboratório / Ivana Márcia Oliveira Maia. - 2013.  
85 f. : il.

Orientador: Solidônio Rodrigues de Carvalho.  
Coorientador: Euclides Antonio Pereira de Lima.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Metano - Teses. 3. Carvão vegetal - Teses. 4. Análise cromatográfica - Teses. I. Carvalho, Solidônio Rodrigues de. II. Lima, Euclides Antonio Pereira de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

---

CDU: 621

# **IVANA MÁRCIA OLIVEIRA MAIA**

## **PROPOSTA DE METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO DA EMISSÃO DE METANO COM APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM LABORATÓRIO**

Tese APROVADA pelo Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Mecânica da  
Universidade Federal de Uberlândia.

Área de Concentração: Transferência de Calor  
e Massa e Mecânica dos Fluidos.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho – UFU – Orientador

---

Prof. Dr. Euclides Antonio Pereira de Lima – UNIUBE – Co-orientador

---

Profa. Dra. Lídia Santos Pereira Martins– UEMA

---

Prof. Dr. Ricardo Fortes de Miranda– UFU

---

Prof. Dr. Valério Luiz Borges – UFU

---

Prof. Dr. Marcus Antonio Viana Duarte - UFU

---

Prof. Dr. Keyll Carlos Ribeiro Martins – IFMA

São Luís, 10 de janeiro de 2014

Dedico este trabalho a todas as “Marias da Penha”.

Discutir leis e punições para o agressor não resgata a dignidade de quem foi agredida, não cura a ferida nem reagrupa os pedaços...

É preciso se reinventar, buscar forças no caos e se tornar mais forte que antes, como uma Fênix, que renasce das cinzas.

Cada detalhe, cada dificuldade deste trabalho foi um desafio que me mostrou que sou capaz de ousar me tornar maior. Me devolveu a certeza da minha força interior e que ninguém pode me impedir de sonhar.

Chorar no travesseiro pode ser mais fácil que estudar, mas não acrescenta nada. Tem que enxugar os olhos para não atrapalhar a leitura. Tem que levantar a cabeça para olhar além. É preciso buscar uma forma de reconstrução.

A chave da mudança está no estudo e no trabalho. Só assim nos tornamos mais.

Aqui está a prova de que é possível reconstruir e tornar mais forte o que um agressor deixou em pedaços. Esse é o caminho...

Essa, acredito, é a maior contribuição deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus, que me deu forças para resolver meus problemas e resolveu, Ele mesmo, o que não estava ao meu alcance.

A Anselmo, amor da minha vida, melhor parte de mim. Que muitas vezes confundi com o Prof. Dr. Anselmo Paiva e troquei momentos de ternura por infundáveis horas de estudos, equações e resolução de exercícios.

Ao meu orientador, Prof. Solidônio Carvalho, profissional ímpar. Exigente e amigo.

Ao meu co-orientador, Prof. Euclides Lima, grande profissional, sempre paciente e presente.

A minha mãe, que me deixou uma herança incalculável: educação.

Ao meu pai e aos meus irmãos, companheiros de sempre;

Aos meus filhos, Amanda e Rafael, que me dão muito orgulho e que assumiram meu papel, cuidando dos pequenos na minha ausência. Vocês me fazem acreditar que ser mãe é uma tarefa fácil...

Aos meus filhinhos, Rodrigo e Alana, que aguentaram firmes a saudade da mamãe. Minhas alegrias.

A Tarsila, médica sobrinha querida, que foi incansável na luta para a TEP não interromper minha caminhada. Tenho muito orgulho de ser sua Dinda.

Aos companheiros do LTCM, em especial ao Rogério e à Livia.

Ao Prof. Valério Borges, sempre disposto a contribuir.

Ao Prof. Keyll Martins, coordenador do Dinter e todos os colegas do curso, parceiros de luta.

À todos os professores do DINTER IFMA/UFU

À Capes.

Ao IFMA e à UFU.

*“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas,  
que já tem a forma do nosso corpo,  
e esquecer os nossos caminhos,  
que nos levam sempre aos mesmos lugares.  
É o tempo da travessia:  
e, se não ousarmos fazê-la,  
teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.”*

*(Fernando Pessoa)*

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. 85 fls Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

### **Resumo**

Os Créditos de Carbono são certificações criadas no Protocolo de Kyoto para auxiliar no processo de redução de Gases de efeito Estufa (GEE) e no sequestro de carbono com objetivo de incentivar a implantação de projetos que apresentem uma redução ou captura de gases causadores do efeito estufa. O Brasil, como signatário do Protocolo de Kyoto, não possui metas de redução, entretanto precisa manter a ONU informada do seu nível de emissões e buscar o desenvolvimento de estratégias para as mudanças climáticas, sendo componente do grupo de países que ao reduzir sua emissão, pode negociar essa redução com países mais poluentes. Pioneiro mundial no uso do carvão vegetal para a produção de ferro-gusa, o Brasil tem neste insumo energético, produção relevante para a economia brasileira, embora alguns processos produtivos tradicionais envolvam problemas de ordens sociais e ambientais. Este trabalho propõe uma metodologia experimental para a quantificação do metano aplicada à produção de carvão vegetal em laboratório. Assim, a partir da estimativa da quantidade de metano emitido no processo de carbonização, melhorias podem ser implantadas no método produtivo, para melhora do produto, do processo e redução certificada das emissões de gases na atmosfera.

---

*Palavras Chaves: Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, Carvão vegetal, Crédito de Carbono, Metano, Cromatografia gasosa.*



MAIA, I. M. O. **Experimental Methodology for Analysis and Quantification of Methane Emission Applied to the Charcoal Production in Laboratory**, 2014. 85 p. PhD. Thesis, Federal University of Uberlândia, Uberlândia.

### **Abstract**

Carbon credits have been created to assist the process of mitigation of Greenhouse Gases (GHG) and carbon sequestration. The carbon credits objective is to stimulate the implantation of projects focused in the emission reduction or capture of those gases. As a signatory of Kyoto Protocol, Brazil does not have any reduction targets to meet. However, its needs to keep United Nations (UN) aware of its level of carbon emissions, seeking the development of strategies focused on climate changes. Thereby, it is part of the group of countries that can negotiate their reductions with more pollutant countries. Global pioneer in the use of charcoal for the production of pig iron, Brazil has this energy input as relevant production for the Brazilian economy, although some traditional processes are related to social and environmental problems. This thesis proposes an experimental methodology for the quantification of methane applied to vegetable charcoal production in laboratory. Thus, based on the estimation of the amount of methane emitted in the carbonization process improvements can be deployed in productive method for improvement of product, process and certified emission reduction gases into the atmosphere.

---

*Keywords: Clean Development Mechanism, Charcoal, Carbon Credits, Methane, Chromatography.*

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Forno RAC 220. ....	6
Figura 2.2 - Condições de higiene e segurança dos trabalhadores em diferentes processos produtivos de carvão vegetal. ....	7
Figura 2.3 – Efeito Estufa agravado por ação antrópica. ....	8
Figura 2.4 – Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás típico. ....	12
Figura 2.5 – Esquema de um detector por ionização em chama. ....	16
Figura 2.6 – Perfil Cromatográfico obtido por CG/MS. ....	18
Figura 2.7– Bancada experimental para análise de emissão de metano. ....	21
Figura 2.8 – Equipamentos e bancada de testes: ....	22
Figura 2.9 – Curva de carbonização do forno RAC220. Fonte: ....	23
Figura 2.10 – Curva de carbonização ajustada na mufla. ....	24
Figura 2.11 – Níveis de emissão de metano em função da massa de madeira seca enfiada. ....	25
Figura 2.12 – Temperatura e níveis de emissão de metano em experimentos distintos usando massas de madeira semelhantes. ....	26
Figura 2.13 – Linha de base: Relação entre a emissão de metano e o rendimento gravimétrico. ....	27
Figura 2.14 –Comparação entre linhas de base. ....	27
Figura 2.15 – Bancada sugerida nas normas AM0041 e AMSIIIK. ....	29
Figura 2.16 – Esquema simplificado das metodologias AM0041 e AMSIIIK. ....	34
Figura 2.17 – Perfil térmico na fase final de carbonização em um forno não instrumentado. ....	35
Figura 2.18 – Ciclo da produção do carvão vegetal em fornos RAC. ....	36
Figura 3.1 - Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos. ....	39
Figura 3.2 - Bancada de coleta de gases. ....	41

Figura 3.3 - Bancada de Coleta de Gases em laboratório. ....	41
Figura 3.4 – Componentes da linha de gás.....	42
Figura 3.5 - Injetor do GC SPLIT/SPLITNESS. ....	43
Figura 3.6 - Elementos de um cromatógrafo – Fluxo da análise.....	44
Figura 3.7 - Esquema de funcionamento do detector FID.....	46
Figura 3.8 - Cada substância eluída é convertida em pico no cromatograma. ....	46
Figura 3.9 - Equipamentos do LTCM. ....	48
Figura 4.1- Detalhe do cromatograma onde os picos de CO e CO <sub>2</sub> se confundem. ....	51
Figura 4.2 - Cromatograma – Método 3. ....	51
Figura 4.3 - Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tab. 4.1 e detector FID.....	54
Figura 4.4 - Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tabela 4.1 e detector TCD. ....	54
Figura 4.5 - Áreas médias e desvios padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector FID.....	55
Figura 4.6 - Áreas médias e desvios padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector TCD. ....	56
Figura 4.7 - Curva analítica para gás metano: Cromatógrafo GC 2014 FID/TCD, com coluna Supelco Carboxen 1010 e Método 3 definido no Capítulo III. ....	57
Figura 4.8 - Valores médios com desvio padrão para diferentes concentrações de metano sobre a curva analítica do gás metano.....	59
Figura 4.9 – Forno desenvolvido no laboratório para os experimentos de carbonização: a) Dimensões do forno e b) Forno no interior da mufla. ....	60
Figura 4.10 – Amostras de madeira Eucalyptus Urophylla. ....	61
Figura 4.11 – Sistema de exaustão desenvolvido no laboratório.....	62
Figura 4.12 – Primeira curva de temperatura ajustada para a produção de carvão vegetal em laboratório. ....	63

Figura 4.13 – Ajuste na curva de temperatura para carbonização de madeira em laboratório.....	64
Figura 4.14 - Curva de temperatura adotada para a produção de carvão vegetal em laboratório.....	65
Figura 4.15 - Trem de amostragem - Sistema experimental de coleta de amostra dos gases.....	68
Figura 4.16 – Detalhamento do bag de coleta. ....	69
Figura 4.17 – Uso da microseringa para a retirada da amostra de gases do <i>bag</i> ...	69
Figura 4.18 – Injeção manual da amostra no GC.....	70
Figura 4.19 – Cromatograma típico – Experimento 1 – Detector FID e temperatura de carbonização entre 300°C e 350°C.....	71
Figura 4.20 - Análise cromatográfica da emissão de metano durante a carbonização de madeira em laboratório.....	71
Figura 4.21 – Análise percentual da emissão de metano durante a carbonização de madeira em laboratório.....	72
Figura 4.22 - Análise da emissão de metano durante a carbonização de madeira em laboratório.....	72
Figura 4.23 – Simulação da emissão de fumos no ciclo de carbonização.....	73
Figura 4.24 - Vazão simulada de gás metano em função do tempo e temperatura de carbonização. ....	74

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Produtos da carbonização. ....	4
Tabela 2.2 - Características de gases usados fase móvel em cromatografia gasosa. ....	15
Tabela 2.3 - Parâmetros para carbonização de amostras de madeira em laboratório. ....	23
Tabela 2.4 - Comparação entre as normas aplicáveis à produção de carvão vegetal .....	32
Tabela 2.5 - Comparação entre as normas AM0041 e AMSIII.K.....	33
Tabela 3.1 – Normas da ABNT. ....	38
Tabela 3.2 - Tipos de colunas e suas aplicações. ....	45
Tabela 3.3 - Equipamentos para definição do rendimento gravimétrico.....	48
Tabela 3.4 - Equipamentos para análise de GEE.....	48
Tabela 3.5 - Equipamentos Importados para análise GEE.....	49
Tabela 4.1 - Análise do tempo de armazenagem de CH <sub>4</sub> em bags do tipo Tedlar® Stock com uma Válvula Roberts e uma união JACO com septum.....	53
Tabela 4.2 - Área média e desvio padrão global considerando os dados da Tab. 4.1.....	56
Tabela 4.3 - Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor FID para cilindro com mistura padrão com 10% de gás metano em volume.....	57
Tabela 4.4 - Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor FID para cilindro com mistura padrão com 34% de gás metano em volume.....	58
Tabela 4.5 - Área média e desvio padrão para diferentes concentrações de gás metano (valor percentual em volume) monitoradas no Cromatógrafo GC 2014 com sensor FID e com coluna Supelco Carboxen 1010.....	58
Tabela 4.6 - Comparação entre o carvão produzido na indústria e o carvão produzido em laboratório – análise imediata por microscopia – ABNT NBR 8112.....	65
Tabela 4.7 - Carbonização de Eucalyptus urophylla.....	66

Tabela 4.8: Parâmetros monitorados em laboratório durante a carbonização de madeira Eucalyptus Urophylla. ....	67
Tabela 4.9 - Vazão simulada de gás metano em função do tempo e temperatura de carbonização.....	75

## Lista de Abreviaturas

ABEMC - Associação Brasileira das Empresas do Mercado de Carbono  
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ABRACAVE- Associação Brasileira de Carvão Vegetal  
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
BVRIO - Bolsa Verde do Rio de Janeiro  
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  
CE-MDL – Comitê Executivo de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo  
CIPA - Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos  
CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
DINTER – Doutorado Interinstitucional  
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
FE – Fase Estacionária  
FID- Flame Ionization Detector  
FIESP - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo  
FM – Fase Móvel  
GC - Gas Chromatography  
GEE – Gás de Efeito Estufa  
GWP - Global Warming Potential  
IFMA – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão  
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia  
IPCC - (Intergovernmental Panel on Climate Change  
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry  
LTCM – UFU – Laboratório de Transporte de Calor e Massa da Universidade Federal de Uberlândia.  
MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo  
NBR – Norma Brasileira  
OBID - Observatório Brasileiro de Informações Sobre Drogas  
PLOT - Porous Layer Open Tubular  
PROEX – Programa de Excelência Acadêmica  
QMD – Quantidade Mínima Detectável  
RCE – Reduções Certificadas de Emissões (Créditos de Carbono)  
SNC - Sistema Nervoso Central  
TCD - Thermal Conductivity Detector

THC - Tetrahydrocannabinol

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change



# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivo do Trabalho .....	2
<b>CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
2.1 O Carvão Vegetal .....	3
2.2 Processos Produtivos do Carvão Vegetal .....	5
2.2.1 <i>Processo Contínuo</i> .....	5
2.2.2 <i>Processos Semi-contínuos ou Batch</i> .....	5
2.3 Forno RAC 220.....	6
2.3.1 <i>A Produção no RAC 220</i> .....	7
2.4 O Protocolo de Kyoto e o MDL.....	8
2.5 Créditos de Carbono .....	10
2.6 O Metano .....	10
2.7 Cromatografia Gasosa FID/TCD e métodos para a quantificação da emissão de metano .....	11
2.8 Aplicações da Cromatografia Gasosa .....	16
2.8.1 <i>A cromatografia gasosa nas análises forense</i> .....	17
2.8.2 <i>Cromatografia gasosa na indústria de alimentos</i> .....	17
2.8.3 <i>A Cromatografia na Indústria Química e Farmacêutica</i> .....	18
2.8.4 <i>A Cromatografia na Análise Ambiental</i> .....	19
2.9 Referencial Teórico .....	19
2.9.1 <i>Projetos equivalentes</i> .....	28
2.10 Mecanismos de Desenvolvimento Limpo .....	30
2.11 Caracterização do Processo de Produção de Carvão Vegetal em Escala Industrial .....	34
2.11.1 <i>Adequações das Normas do MDL à Produção de Carvão Vegetal em Laboratório</i> .....	36
<b>CAPÍTULO 3 - Metodologia</b> .....	<b>38</b>
3.1 A Coleta das Amostras em Laboratório.....	39
3.2 Cromatografia a Gás .....	42
3.2.1 <i>A coluna</i> .....	44

3.2.2 <i>Detector</i> .....	45
3.3 Equipamentos para a Determinação do Rendimento Gravimétrico e Níveis de Emissão de Metano em Laboratório.....	47
<b>CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões</b> .....	<b>50</b>
4.1. Definição do Método Cromatográfico.....	50
4.2. Definição dos Componentes Cromatográficos.....	52
4.2.1. <i>Análise do Equipamento de armazenamento das amostras de gases</i> .....	52
4.3. Produção de carvão vegetal em laboratório.....	59
4.3.1. Sistema de exaustão do forno.....	61
4.3.2. Ciclo de temperatura.....	62
4.4. Análise da emissão de metano na produção de carvão vegetal em laboratório.....	65
4.4.1. Processo de carbonização em laboratório.....	66
<b>CAPÍTULO 5 - Conclusões</b> .....	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>79</b>

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável pode ser viabilizado pela incorporação de tecnologias aos processos produtivos. A inovação tem a capacidade de associar o aumento de produtividade e da competitividade aos princípios básicos de preservação e defesa ao meio ambiente, gerando boas oportunidades de investimentos, empregos socialmente justos e renda.

Como um insumo energético, o carvão vegetal apresenta grande importância para a economia brasileira, em especial para a indústria siderúrgica, na produção de ferro-gusa. Este por sua vez, representa a matéria prima básica para a produção de aços e ferros fundidos, constituindo a base de todo o desenvolvimento da chamada indústria metalúrgica, (ABRACAVE, 1999). Segundo a Sociedade Brasileira de Silvicultura, no cenário mundial o Brasil aparece como um dos maiores produtores de carvão vegetal e também um dos maiores consumidores, por ser o único produtor de ferro-gusa a carvão vegetal do mundo. A produção brasileira de carvão vegetal em 2011 foi cerca de 6,84 milhões de toneladas.

Os produtores de carvão vegetal, independentemente da escala de produção a que se dedicam, têm sentido os impactos das exigências na utilização da mão de obra e aquisição de matéria-prima de forma legalizada, além dos apelos de uma produção mais limpa com menores índices de poluição. A necessidade de alternativas que atendam a estas exigências com qualidade, leva à busca de processos mais eficientes.

Parte das perspectivas do uso do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL, do Protocolo de Kyoto, tem o propósito de aumentar a parcela de energia produzida de maneira sustentável, incentivando a utilização de fontes renováveis e a redução da emissão antrópica de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera.

Nesse sentido, se faz necessário o desenvolvimento de ferramentas de controle e mitigação das emissões de gases nos processos produtivos para a implantação de tecnologias sustentáveis.

## 1.1 Objetivo do Trabalho

Este trabalho tem por objetivo propor uma metodologia de quantificação do metano aplicada à produção do carvão vegetal em laboratório, usando como referência as Metodologias AMS IIK e AM 0041 adotadas pelo MDL (Metodologias de Desenvolvimento Limpo) na produção de carvão vegetal.

A proposta deste trabalho é específica para as emissões de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) porque este gás, comparado ao dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), possui menor tempo de residência na atmosfera e possui um potencial de aquecimento 21 vezes maior (previsão para 100 anos). Além da alta capacidade de absorção da radiação infravermelha (calor), o  $\text{CH}_4$  gera outros gases do efeito estufa -  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_3$  troposférico e vapor de água estratosférico.

A contribuição científica deste trabalho consiste principalmente em propor mecanismos práticos para a definição de uma metodologia de quantificação de  $\text{CH}_4$  na produção do carvão vegetal, que viabilizará o desenvolvimento de melhorias em produções de grande e pequeno porte assim como estabelecimento de linhas de base de emissões de  $\text{CH}_4$  nestas produções (requisito fundamental na aquisição de certificações de redução). Para tanto, vem também contribuir com:

1. Coleta de dados experimentais usando a metodologia proposta pelos protocolos do MDL (atualmente a literatura disponibiliza apenas resultados de pesquisas feitas em fornos de laboratório e artesanais, como rabo quente);
2. Coleta de amostras de gases usando equipamento portátil e comparação entre resultados de análises (apesar do anexo das normas do MDL sugerir o uso de equipamentos portáteis, não há na literatura resultados comparativos entre dados obtidos através da bancada proposta nas normas do MDL e equipamentos portáteis). Analisar a usabilidade deste tipo de equipamento.
3. Comparar os resultados obtidos em laboratório com outros resultados disponíveis na literatura. A revisão bibliográfica não identificou trabalhos que apresentem tal comparação.
4. Relatar as principais dificuldades referentes ao custo, instalação, adaptação e usabilidade da bancada (a literatura não disponibiliza tais informações).

# CAPÍTULO II

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O embasamento teórico deste trabalho fundamenta-se no conhecimento sobre os processos produtivos do carvão vegetal e na quantificação do CH<sub>4</sub> neste processo produtivo em laboratório. Esse estudo irá viabilizar o reconhecimento da metodologia adotada pelo MDL que apresenta a bancada que melhor se adequa à proposta do trabalho. Na sequência são apresentados variados tópicos essenciais à fundamentação teórica deste trabalho.

### 2.1 O Carvão Vegetal

O carvão vegetal é um resíduo sólido, não volátil com um elevado teor de carbono proveniente da pirólise por carbonização da madeira. Segundo Gomez (2009), pode-se definir pirólise como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico. Este processo geralmente ocorre a uma temperatura que varia de 400°C até o início do regime de gaseificação intensiva.

Rocha *et al* (2004) enfatizam que na pirólise ressaltam-se dois aspectos significativos: as transformações de massa e de energia e os fenômenos de transferência associados a estas transformações. Nesse sentido, as variações das condições de reação e de projeto do processo estão diretamente associadas e avaliadas para definir as condições ótimas que favorecerão altos rendimentos e eficácia operacional.

Os gases, líquidos e sólidos produzidos na pirólise, são gerados em diferentes proporções e para Gomez (2009) dependem de parâmetros como a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de

aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa.

O processo de pirólise lenta de maior aplicação é a carbonização de madeira para a produção de carvão vegetal para a produção de energia. A carbonização (PINHEIRO et al, 2006) é um processo de aquecimento entre 450°C e 550°C em ambiente fechado, com pequena quantidade ou exclusão total de ar e durante o qual são liberados gases, vapores de água e líquidos orgânicos, permanecendo como resíduos sólidos, principalmente o alcatrão e o carvão vegetal.

A carbonização também é explicada em Sampaio e Mello (2001), como processo de transformação da madeira em uma fração sólida rica em carbono – o carvão vegetal e uma fração gasosa composta por vapores e gases. Parte da fração gasosa, por sua vez, pode ser condensada, de acordo com (BRITO, 1990), (ANDRADE, 1993) e (ANDRADE E CARVALHO, 1998), permitindo a obtenção do chamado líquido pirolenhoso, constituído por água e compostos químicos como os ácidos acético e fórmico, o éter, o álcool metílico e etílico, a acetona, o alcatrão dentre outros e a outra parte resulta em gases não condensáveis e inflamáveis como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Desta forma, segundo (SAMPAIO e MELLO, 2001), são identificados os elementos apresentados na Tab. 2.1 como os produtos oriundos da carbonização em base seca.

Tabela 2.1 - Produtos da carbonização. Adaptado de (GOMES, 1980).

<b>Produtos da Carbonização</b>	<b>% Base Seca</b>
<b>Carvão (80% Carbono Fixo)</b>	<b>33,0</b>
<b>Ácido Pirolenhoso</b>	<b>35,5</b>
<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>
<b>Alcatrão Insolúvel</b>	<b>6,5</b>
<b>Gases Não-Condensáveis (GNC)</b>	<b>25,0</b>
<i>(Hidrogênio – 0,63%)</i>	<i>(0,16)</i>
<i>(CO – 34%)</i>	<i>(8,5)</i>
<i>(CO<sub>2</sub> – 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>
<b>Total</b>	<b>100,0</b>

A carbonização ocorre a partir de uma fonte de calor, podendo esta ser proveniente da própria combustão do material a ser carbonizado (fonte interna) ou a partir do aquecimento elétrico (fonte externa) (BRITO, 1990). A fonte interna pode

vir de parte do lote de madeira, onde são escolhidas peças que não apresentam qualidade (como tamanho e diâmetro) ideal para a produção de carvão.

O carvão vegetal tem as seguintes características básicas: coloração preta (brilhante), porosidade, possui uma concentração maior de carbono do que o material que o originou (QUADROS, 2005) e é friável. Em sua composição básica apresenta carbono fixo, cinzas e materiais volatilizáveis (WENZL, 1970).

Os processos produtivos industriais de carvão vegetal podem ocorrer pelo sistema contínuo ou pelo sistema *batch*, que é a carbonização em lotes, realizada em fornos de alvenaria ou metal porém, independente do sistema utilizado, as empresas que fazem uso de processos de pirólise têm um desafio: desenvolver tecnologia industrial de grande capacidade, limpa, tecnicamente eficiente, socialmente justo e economicamente viável a fim de atender aos princípios básicos da sustentabilidade.

## **2.2 Processos Produtivos do Carvão Vegetal**

### *2.2.1 Processo Contínuo*

O processo contínuo consiste na produção ininterrupta fazendo uso de equipamentos e máquinas de grande porte e é desenvolvido em larga escala, na Europa. Na década de 80, a empresa ACESITA desenvolveu no Brasil um processo contínuo de pirólise para a produção de carvão vegetal com recuperação de líquidos. Hoje essa unidade se encontra desativada, porém o conceito deste sistema concebia a recirculação dos gases da pirólise para queima e aproveitamento da sua entalpia sensível. A tecnologia previa também a separação e recuperação dos líquidos da pirólise. Os rendimentos médios alcançados em carvão vegetal foram de 33% e alcatrão 11%.

### *2.2.2 Processos Semi-contínuos ou Batch*

A produção do carvão vegetal no processo semi-contínuo consiste na degradação parcial da madeira onde faz-se necessário aplicar calor suficientemente controlado. Segundo (COLOMBO et al, 2006), a origem deste calor pode ser classificada de duas formas:

- a) sistema de combustão parcial ou fonte interna de energia, onde 10% a 20% do peso da carga são empenhados,

- b) Sistema que utiliza fonte externa de energia a partir do uso de aquecimento elétrico ou da queima de outros combustíveis introduzindo o calor na carga, cujo rendimento de processo é maior, visto que teoricamente não há sacrifício de parte da madeira por combustão total (BRITO, 1990). Em qualquer dos dois sistemas a carbonização é a destilação da madeira que a transforma numa fração rica em carbono – o carvão vegetal, e noutra fração composta por vapores e gases (alcatrão, pirolenhosos e gases não-condensáveis) (SAMPAIO e MELLO, 2001).

### 2.3 Forno RAC 220

Como exemplo de ação para a melhoria da produção de carvão tanto no que tange a qualidade do produto como no sentido socioambiental, destaca-se a produção de carvão vegetal em Fornos RAC.

Desenvolvido para a produção industrial do carvão vegetal, o forno RAC 220 apresenta as seguintes dimensões: 26m x 4,0m x 4,2m. Seu volume interno é de aproximadamente 440 m<sup>3</sup>. Em suas extremidades, cada forno possui duas portas de aço revestidas com materiais refratários, próprias para a contenção das perdas de calor. Em seu interior, os fornos possuem quatro câmaras de combustão com dimensões 25 cm x 25 cm, fundamentais para iniciar o processo de carbonização e também para o controle da entrada de oxigênio. As câmaras são interligadas a quatro entradas de ar com diâmetros de 25 cm cada.



Figura 2.1 - Forno RAC 220. Fonte: (OLIVEIRA, 2010)

O forno RAC 220 também possui dois canais de fumaça e cada um deles é interligado a uma chaminé com diâmetro interno de 50 cm. A Fig. 2.1 apresenta uma unidade do forno citado.



### 2.3.1 A Produção no RAC 220

De acordo com Oliveira (2010), o forno é carregado com as toras de madeira estocadas no local da sua secagem livre. As condições operacionais determinam que essas toras de madeira sejam posicionadas dentro do forno de forma horizontal, em cima de "travesseiros de lenha" permitindo o fluxo dos gases quentes entre as toras localizadas na parte inferior.

No Brasil, grandes empresas do segmento produtivo de carvão vegetal como Votorantin, Acesita e Valorec Mannesmann adotam esse tipo de forno ou estão substituindo os artesanais do tipo caeira ou rabo quente por esse modelo.

Além de estrutura maior e mais resistente, o RAC permite um processo produtivo com melhores condições ergonômicas para os trabalhadores, tanto no aspecto físico (saúde, higiene e segurança) como no cognitivo (saúde mental, dignidade), o que pode ser percebido no registro visual comparativo apresentado na Fig. 2.2.



Figura 2.2 - Condições de higiene e segurança dos trabalhadores em diferentes processos produtivos de carvão vegetal. Fonte: (OLIVEIRA, 2010).

Este trabalho apresenta uma metodologia experimental de quantificação de gases que também pode ser aplicada à produção de carvão em fornos RAC, uma vez que é possível reproduzir em laboratório as características do carvão produzido neste processo.

## 2.4 O Protocolo de Kyoto e o MDL

O efeito estufa é um fenômeno térmico natural que mantém em equilíbrio a temperatura da Terra, a mantendo em condições ideais de sobrevivência das espécies. Uma vez alterado por ações antrópicas, esse processo passa a ser prejudicial para o meio ambiente, por provocar aumento na temperatura de todo o planeta, pela redução na ação refletora dos gases, conforme Fig. 2.3.

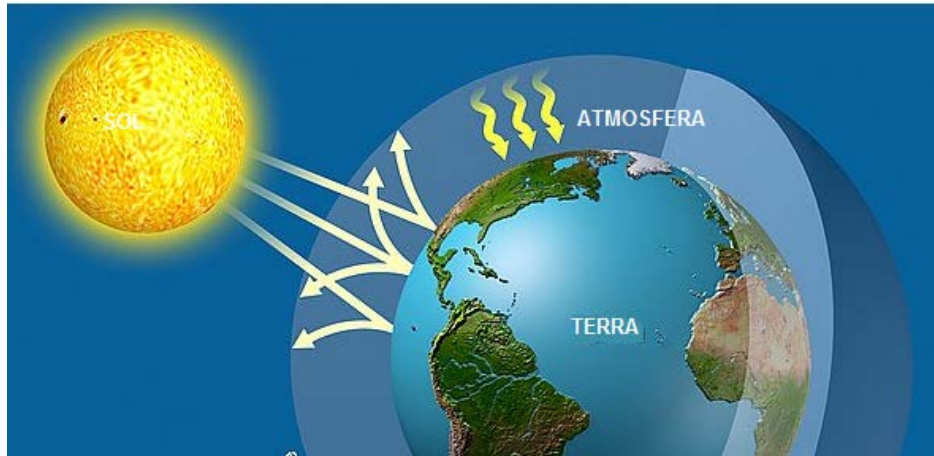


Figura 2.3 – Efeito Estufa agravado por ação antrópica. Fonte: (SHUTTERSTOCK, 2010).

Em reação aos problemas ambientais que assolam o planeta, a ONU (Organização das Nações Unidas), convocou um acordo internacional entre os países integrantes com o objetivo de se reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa e o consequente aquecimento global. Redigido e assinado em Kyoto (Japão), em 1997, o Protocolo de Kyoto determinou diretrizes para amenizar o impacto dos problemas ambientais causados pelos modelos de desenvolvimento industrial e de consumo vigentes no planeta. Visando o cumprimento das metas do Protocolo de Kyoto foram adotados três mecanismos de mercados de carbono (mecanismo de flexibilização) que são o Comércio de Emissões (CE), Implementação Conjunta (IC) e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), com objetivo de ajudar os Países do Anexo I do Protocolo (desenvolvidos) a minimizar os custos para atingir suas metas de redução de emissões de GEE.

O MDL é o único mercado que permite a certificação de projetos de redução de emissões nos países em desenvolvimento com posterior venda das reduções certificadas de emissão para os países desenvolvidos, para assim atingirem suas metas.

Dentre os mecanismos de desenvolvimento limpo criados, destacam-se os Créditos de Carbono, que incentivam a redução das emissões de gases através da comercialização da redução certificada.

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 de projetos no domínio do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) têm como objetivo a limitação ou redução de emissões de GEE por parte dos países industrializados, através do financiamento e da transferência de tecnologias limpas, substituição de fontes de energia fósseis por alternativas ou renováveis, racionalização do uso da energia, florestamento e reflorestamento, entre outros, em projetos que contemplam a promoção do desenvolvimento sustentável em países desenvolvidos ou em desenvolvimento, podendo todos contribuir com o objetivo final da convenção. A responsabilidade de supervisionar todas as atividades no âmbito do MDL é do Comitê Executivo de MDL (CE-MDL).

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 legitima que uma atividade de projeto no âmbito do MDL atingiu determinado grau de redução de emissões durante período de tempo especificado. O Conselho Executivo de MDL, só emitirá as Reduções Certificadas de Emissões (Créditos de Carbono) após a comprovação de que as reduções de emissões de gases resultantes das atividades dos projetos de MDL forem definitivamente comprovadas.

## 2.5 Créditos de Carbono

Crédito de carbono é uma nomenclatura genérica atribuída às certificações (geralmente expressas em toneladas de carbono equivalentes - CO<sub>2</sub>e) resultantes de projetos de redução de emissões de gases GEE em suas atividades.

Embora essa terminologia não seja usada no âmbito do Protocolo, estes mecanismos foram oficialmente criados para auxiliar no processo de redução de GEE e no sequestro de carbono. O objetivo desta ação é incentivar a implantação de projetos que apresentem uma redução nas emissões antrópicas de gases de efeito estufa.

Segundo o Relatório Brasil (2010) o Brasil ocupou em 2010 a terceira posição mundial entre os países que participam desse mercado, com cerca de 5% do total mundial e 268 projetos, não atingindo a expectativa inicial que era absorver 20%.

Atualmente o principal negociador de créditos de carbono no mundo é o “European Climate Exchange” (IWASAKI, 2009). No Brasil, numa iniciativa conjunta, o BM&FBOVESPA e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), criaram um novo índice de mercado – o Índice Carbono Eficiente (ICO<sub>2</sub>). Esse indicador é composto pelas ações das companhias participantes do índice IBrX-50 que aceitem participar dessa ação, adotando práticas transparentes com relação a suas emissões de gases efeito estufa (GEE). Essa iniciativa leva em consideração, para ponderação das ações das empresas componentes, seu grau de eficiência de emissões de GEE, além do total de ações em circulação de cada uma das empresas.

A Bolsa Verde do Rio de Janeiro (BVRio), que negocia créditos de ativos ambientais, atualmente atua também na negociação de créditos de carbono.

Por convenção, 1 tonelada de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) corresponde a um Crédito de Carbono. Utilizando o conceito de Carbono Equivalente, as reduções de outros GEE podem ser também certificadas.

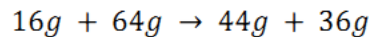
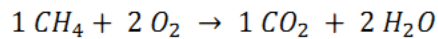
## 2.6 O Metano

O metano é um gás inodoro e incolor, sua molécula, de pouca solubilidade em água, está contida em quase todos os gases naturais. É um dos gases de Efeito Estufa (GEE) e sua emissão é atualmente, alvo de estudos e projetos de redução.

O CO<sub>2</sub> equivalente é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas do

gás de efeito estufa pelo seu potencial de aquecimento global. Segundo (IPCC/ONU, 2007), o Potencial de Aquecimento Global (GWP - *Global Warming Potential*) dos GEEs foi definido para valorizar a contribuição diferenciada de cada um dos gases para o Efeito Estufa e para padronizar seu controle. O IPCC (*Intergovernment Panel on Climate Change*) define que o gás metano ( CH<sub>4</sub> ) tem potencial de Aquecimento Global 21 vezes maior que o CO<sub>2</sub>. Portanto, uma tonelada de metano reduzida corresponde a 21 Créditos de Carbono.

Iwasaki (2009) afirma que a quantidade de créditos de carbono produzidos na queima do metano na presença de oxigênio pode ser quantificada através da equação estequiométrica a seguir:



Para cada tonelada de metano queimada, são liberados 2,75 toneladas de dióxido de carbono, ou seja, apenas com a queima do metano é possível uma empresa ganhar 18,25 créditos de carbono por cada tonelada de metano que seria expedida diretamente na atmosfera (IWASAKI, 2009). Os custos dos créditos de carbono variam em grande escala sobre os continentes e durante pequenos períodos de tempo.

Segundo dados da Associação Brasileira de Empresas do Mercado de Carbono (ABEMC), no Brasil, em 2011, o preço de cada crédito de carbono, tem oscilado entre 12 e 13 euros, que correspondem a valores em torno de R\$ 27,35 e R\$ 29,62 (moeda corrente). O que implica no valor aproximado de R\$ 550,00 (quinhentos e cinquenta reais) por cada tonelada de metano que deixa de ser emitida para a atmosfera.

## **2.7 Cromatografia Gasosa FID/TCD e métodos para a quantificação da emissão de metano**

A cromatografia gasosa é uma técnica de excelente capacidade de resolução, e torna possível muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Sua utilização é também devida aos baixos limites de detecção que podem ser alcançados e, dependendo do analito e do detector empregado, é possível detectar cerca de 10<sup>-12</sup>g. (COLLINS et al, 2007).

A eluição é a técnica utilizada em GC. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente de gás, é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, uma vez separadas chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados. (COLLINS et al, 2007). A Fig. 2.4 ilustra o esquema de um cromatógrafo gasoso.

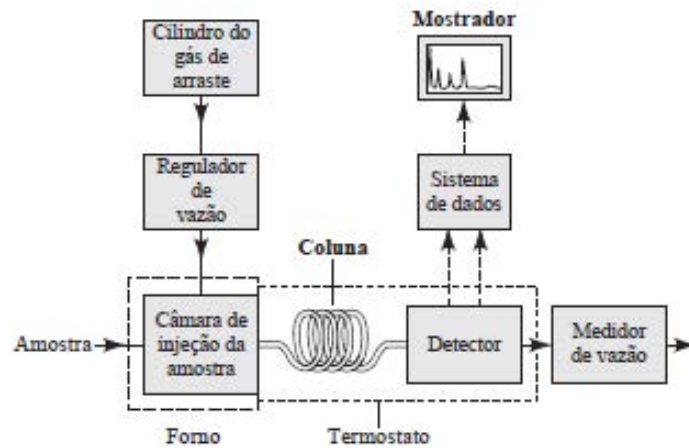


Figura 2.4 – Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás típico. Fonte: (SKOOG, 2002).

Segundo Augusto (2000), os constituintes básicos de um sistema cromatográfico, são:

- **Reservatório de gás de arraste:** O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. Assim, a escolha do gás de arraste independe da amostra a ser separada. O mais importante é a sua compatibilidade com o detector (alguns trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os mais empregados são  $H_2$ , He e  $N_2$ , e a vazão do gás de arraste deve ser controlada durante a análise.

- **Sistema de introdução da amostra:** introdução da amostra ocorre no injetor (ou vaporizador), bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Neste bloco as amostras líquidas ou gasosas são injetadas com microsseringas em um orifício com um septo de borracha de silicone. Amostras sólidas ou oleosas são dissolvidas em solventes adequados. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a mesma se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Volumes altos de amostra prejudicam a qualidade da injeção (alargamento dos picos) ou saturam a coluna. Injetores para CGAR (Cromatografia gasosa de alta resolução) são dotados de

sistema de divisão de amostra de modo que apenas uma fração do volume injetado (entre 1/10 e 1/300) chega a coluna, sendo o restante descartado.

- **Coluna Cromatográfica e controle de temperatura:** Uma vez injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna, onde ocorre a separação das substâncias. Na GC a analogia de um soluto pela fase móvel (FM) é determinada pela volatilidade do soluto, pressão de vapor e da temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e por fim, a afinidade de uma substância pela FM. Se a temperatura da coluna for muito baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão dissolvidos na FE fazendo com que sua locomoção pela coluna seja muito lenta e resultando em um tempo excessivo de análise e picos muito largo e baixos (quanto mais tempo o analito passa na coluna, mais ele se espalha. Por outro lado, uma temperatura muito alta implica em pressões de vapor muito grandes e os analitos passam muito pouco tempo retidos na fase estacionária, saindo muito rapidamente pela coluna sem serem separados. A temperatura da coluna deve ser ajustada para a obtenção de uma boa separação e rigorosamente controlada para assegurar a reprodutibilidade das análises.

- **Detectores:** dispositivos que indicam e quantificam os componentes separados pela coluna. O desempenho do detector é descrito através de características básicas:

- 1) **Seletividade:** Os detectores universais apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste que passe por ele. Existem os detectores específicos, que respondem somente a compostos que contenham determinado elemento químico em sua constituição. E há também os detectores seletivos, que respondem a certas classes de compostos, estando entre os dois extremos citados acima.
- 2) **Ruídos:** São desvios e oscilações na linha de base (sinal do detector quando somente o gás de arraste passa). São causados por problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e detector. Ainda que esteja em perfeito funcionamento, o sistema sempre apresentará ruído.
- 3) **Tipo de resposta:** Alguns detectores apresentam um sinal que é proporcional à concentração do soluto; outros é proporcional à taxa de entrada de massa, porém tudo isso depende do mecanismo de funcionamento de cada detector.
- 4) **Quantidade mínima detectável (QMD):** É a quantidade de amostra para

gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído. É uma característica intrínseca do detector e, quanto menor a QMD, mais sensível ele é.

**5) Fator de Resposta:** É a intensidade de sinal gerado por uma massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Pode ser visualizado com a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva analítica). Quanto maior o fator de resposta, mais confiável é a análise quantitativa.

**6) Faixa Linear Dinâmica:** Razão entre a menor e a maior massa entre as quais o fator de resposta de um detector para um soluto é constante, isto é, onde a curva analítica é linear.

Segundo Augusto (2000) dentre variados detectores, os mais significativos em GC são o Detector por Condutividade Térmica (TCD) e o de Ionização por Chama (FID). Estes dois detectores são utilizados neste trabalho.

- **TCD - Detector de Condutividade Térmica:** O funcionamento deste detector é baseado no fato de que a velocidade da perda de calor de um corpo quente para um corpo frio é proporcional à condutividade térmica do gás que separa estes corpos.

Um filamento metálico muito fino (W, Au ou liga de W-Re) é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica constante. O filamento fica montado dentro de um orifício em um bloco metálico (cela), com uma temperatura inferior àquela do filamento, por onde o gás de arraste passa continuamente. Enquanto passa somente o gás de arraste pela cela, a taxa de perda de calor do filamento para o bloco é constante e a temperatura do filamento não varia. Quando um componente eluído pela coluna, misturado com o gás de arraste passa pelo detector, e se a condutividade dessa mistura for diferente daquela do gás de arraste puro, o filamento passa a perder calor para o bloco a uma taxa diferente daquela do equilíbrio. O filamento é montado em um circuito de ponte de Wheatstone, que converte a variação na resistência elétrica do filamento numa variação de voltagem, que é coletada em um registrador, gerando o cromatograma.

O TCD é um detector universal, sensível à concentração do soluto no gás de arraste. Geralmente o gás de arraste usado é He ou H<sub>2</sub>. Por esses gases terem condutividades térmicas altíssimas, as misturas gás de arraste-soluto sempre terão condutividades térmicas inferiores a do gás de arraste, impedindo sinais negativos. Porém ele é considerado um detector pouco sensível.

A Tab. 2.2 mostra os valores de condutividade térmica de alguns gases usados em GC como fase móvel.



Tabela 2.2 - Características de gases usados como fase móvel em cromatografia gasosa. Fonte: (COLLINS et al, 2007).

<b>Gás</b>	<b>Condutividade Térmica a 100°C (MJ.s<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</b>	<b>Viscosidade a 100°C (uPa.s)</b>
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

Para Collins et al (2007), conseguem-se as melhores condições de operação desse detector usando-se um gás com alta condutividade térmica, aumentando-se a temperatura do filamento, diminuindo-se a temperatura do bloco e reduzindo a vazão do gás de arraste.

- **FID - Detector de Ionização por Chama** : Segundo Augusto (2000), este detector baseia-se no fenômeno de condução de eletricidade, resultante da formação de íons durante a queima de compostos orgânicos por uma chama. Essa chama é formada por H<sub>2</sub> e ar sintético e o gás de arraste que sai da coluna contendo o analito é queimado (Fig. 2.5).

A usabilidade desse detector deve-se aos seus níveis de detecção e resposta quase universal, apesar de responder a propriedades do soluto; é também sensível ao fluxo de massa, que passa por ele em um determinado período. O gás que chega ao detector é queimado e ocorre a ionização das moléculas presentes nessa corrente gasosa (impurezas presentes no gás de arraste, produtos originados das sangrias da coluna e septo), gerando íons que produzem uma corrente da ordem de 10<sup>-14</sup> A, registrada como linha de base do detector. Quando moléculas da amostra chegam ao detector são queimadas na chama, ocorre a formação de íons, que são coletados por um eletrodo. A quantidade de íons gerados pela queima da amostra é muito maior que a quantidade de íons gerados na queima do gás de arraste. (COLLINS et al, 2007).

Para Collins et al (2007), esse detector responde satisfatoriamente a quase todos os compostos, exceto: He, Ar, Kr, Xe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, COS, SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub> e SiF<sub>4</sub>, que podem ser utilizados como solventes para as amostras injetadas.

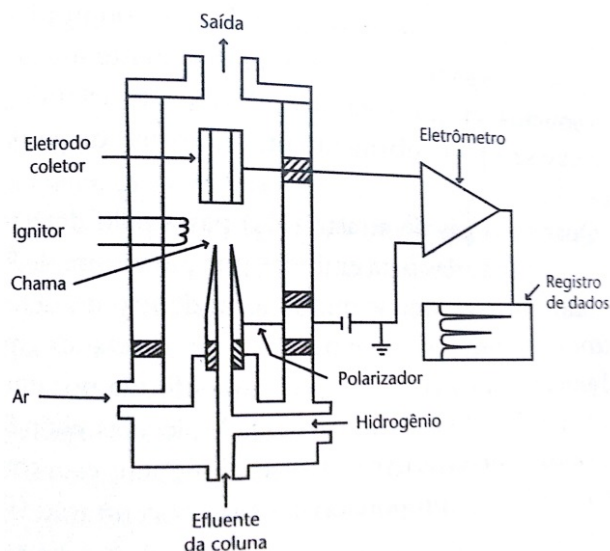


Figura 2.5 – Esquema de um detector por ionização em chama. Fonte: (COLLINS et al, 2007).

A eficiência do detector depende, também, das vazões dos gases que alimentam a chama. Em geral, boa detecção e estabilidade são obtidas usando a proporção de 1:1:10 para o gás de arraste, hidrogênio e ar comprimido, respectivamente.

## 2.8 Aplicações da Cromatografia Gasosa

A cromatografia tem sido usada em diferentes áreas do conhecimento. Segundo Goulart (2012), devido a sua grande sensibilidade, a cromatografia é utilizada de forma rotineira em análises de substâncias em baixas concentrações, como nos exames de *doping*, controle de alimentos e medicamentos, contaminação ambiental, na toxicologia, entre outras situações.

Na área farmacêutica, a cromatografia é utilizada para dosar os princípios ativos de drogas em medicamentos, isolar componentes medicinais em plantas, validação de técnicas de identificação de agentes e dentre inúmeros usos.

Na medicina é aplicada nos exames *antidoping*, para monitorar os níveis de drogas em pacientes, realizar diagnóstico de enfermidades, em estudos forenses etc.

Na toxicologia forense, a GC é utilizada nos casos em que drogas são

consumidas para prática de crimes, como roubos e violência sexual. (GOULART, 2012).

### *2.8.1 A cromatografia gasosa nas análises forense*

Segundo OBID (2011) o etanol, mais conhecido como álcool, age primeiramente no SNC, e este é rapidamente afetado, quando comparado a qualquer outro órgão. Seu consumo é liberado e aceito pela sociedade, quando comparado a outras drogas como o mesmo tipo de efeito. Seu consumo em excesso causa embriaguez, sendo o principal causador de diversos acidentes automobilísticos.

Nas análises forenses, para se determinar a presença de álcool no organismo, podem ser utilizados o sangue, o ar exalado ou a saliva, sendo que para a determinação qualitativa e quantitativa de álcool a cromatografia gasosa (CG) é a mais recomendada e utilizada (PASSAGLI, 2009).

O método mais adequado para a detecção da cocaína no organismo é a Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS). Sua detecção é feita através da benzoilecgonina, um metabólito encontrado na urina (40%) do usuário.

A Cannabis Sativa é utilizada há séculos para fins medicinais pelos índios. A planta contém, em média, 400 substâncias químicas, sendo que 60 são alcalóides, conhecidos também como canabinóides. O THC é um dos agentes ilícitos mais utilizados no Brasil e o mais ativo e principal responsável pelos efeitos da Cannabis Sativa que, quando fumada, atinge seu efeito rapidamente sobre o SNC.

E para a detecção e confirmação do THC, a técnica mais utilizada e recomendada é a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS). (GOULART, 2012).

### *2.8.2 Cromatografia gasosa na indústria de alimentos*

Freire et al (2008) relatam que na indústria de alimentos, a grande maioria dos estudos que envolvem contaminantes voláteis das embalagens plásticas faz o uso de métodos de separação como a cromatografia gasosa. No Brasil os procedimentos de análise são desenvolvidos pelos órgãos credenciadores, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade Industrial (INMETRO).

A combinação da cromatografia gasosa com métodos espectrais como a espectrometria de massa e também com o detector de ionização por chama para análises na indústria de alimentos é de grande aceitação na comunidade científica.

Meleiro et al (2005) mostram o uso e importância da cromatografia para a detecção e quantificação de gorduras hidrogenadas em gorduras comerciais, na forma dos isômeros *cis* e *trans*. Esse estudo é de extrema importância para a sociedade, uma vez que esse tipo de gordura está presente em muitos alimentos do cotidiano, como bolachas recheadas, sorvetes, batata frita, margarinas, etc.

A cromatografia gasosa associada ao detector FID, também é aplicada na detecção de fraudes em azeite de oliva através da quantificação de estigmastadienos. Segundo Modolo, (2007), as adulterações ocorrem com a adição de azeites refinados aos azeites virgens e extra virgens.

### 2.8.3 A Cromatografia na Indústria Química e Farmacêutica

Uma das grandes aplicações da cromatografia gasosa ocorre no estudo da química da gasolina e do petróleo. Gonçalo (2004) apresenta estudo do uso do GC na identificação e eficiência de novos aditivos (antioxidantes) adicionados à gasolina brasileira afim de evitar a formação de goma no motor. Santestevan (2008) mostra o grande potencial de utilização da técnica, pois com o uso do cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massa e ao detector de ionização por chama apresenta a possibilidade de verificação de um grande número de compostos (hidrocarbonetos de diferentes pesos, tamanhos e formas) presentes no petróleo, como pode ser visto na Fig. 2.6.

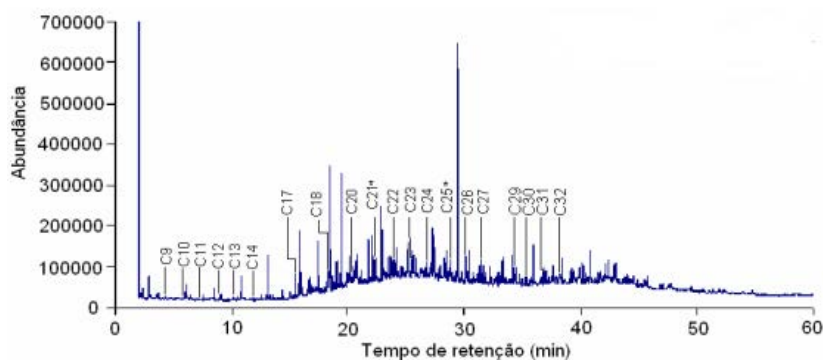


Figura 2.6 – Perfil Cromatográfico por CG/MS. Fonte: SANTESTEVAN (2008).

Na farmacologia, Peixe et al (2006), desenvolveram um método analítico para a determinação de fenol na urina de trabalhadores que estão em contato direto

com resinas fenólicas. Tal método foi desenvolvido para a monitorização biológica desses trabalhadores. Para esse método foi utilizado a cromatografia gasosa acoplado ao detector de ionização por chama (GC/FID).

#### *2.8.4 A Cromatografia na Análise Ambiental*

Prado et al (2010) estudaram a composição e a variação da concentração de metano no biogás (além da presença de outros gases de efeito estufa como CO<sub>2</sub> e CO), produzido por fermentação anaeróbia, a partir de águas residuárias provenientes do processamento do café, uma vez que esse poder energético pode ser aproveitado como fonte de energia complementar.

A pesquisa de Sprenger (2009) apresenta a versatilidade da técnica cromatográfica para a identificação e quantificação dos componentes do biogás produzidos pela Estação de tratamento de esgoto (ETE) de Curitiba – PR, enfatizando a presença do metano, devido a sua grande capacidade energética, onde haveria um reaproveitamento pela própria ETE e a redução das emissões de metano pelos lodos da estação.

Observa-se, que a técnica cromatográfica é utilizada como método de análise, pela sua versatilidade e abrangência em variadas áreas do conhecimento. Entretanto, para a análise dos gases provenientes da produção carvoeira ainda existem poucos trabalhos utilizando a cromatografia com apresentação detalhada do método, ou seja, temperatura da coluna, injetor, detectores, vazão do gás de arraste. Neste trabalho o método adotado na análise é apresentado detalhadamente, inclusive com a evolução do processo até chegar ao método adequado.

### **2.9 Referencial Teórico**

Além da produção do carvão vegetal, análises desta natureza se fazem presentes com foco na mitigação das emissões de metano a partir de um valor padrão, em diversos segmentos produtivos como no sistema de produção do arroz irrigado (EMBRAPA, 2011), que entre outras informações, aponta a temperatura do solo como o agente fundamental da emissão de metano nessa cultura, onde a redução na emissão poderá ser conseguida através de modificação no processo, com alteração das práticas de cultivo do arroz, especialmente no manejo da água de irrigação, da adição e tipo de adubação e da utilização de cultivares que emitam menor quantidade de metano (AGOSTINETTO, 2002), o que leva ao

questionamento sobre a influência da temperatura da carbonização sobre a taxa de produção de metano na produção do carvão vegetal.

Para Oliveira (2009) a temperatura é um parâmetro que influencia diretamente nas características do carvão vegetal, o que é confirmado em (MENDES et al, 1982) que concluem que a velocidade da taxa de aquecimento em fornos de carvão vegetal é elemento de grande importância para a qualidade do carvão vegetal quando afirmam que carbonizações realizadas com taxas de aquecimento mais lentas apresentam carvões com características físicas mais adequadas para o processo siderúrgico. Entretanto a influência da temperatura na emissão do metano neste processo produtivo ainda é objeto de pesquisa.

A produção de óleos vegetais oriundos de palmeiras (SOUZA e SANTOS, 2003) e (YACOB, 2005), também utiliza a determinação da linha de base para controlar a redução das emissões de CO<sub>2</sub> provenientes do combustível utilizado para produção de eletricidade na região Amazônica.

Através da determinação da linha de base, é proposta a substituição do óleo Diesel por óleo vegetal originário do dendzeiro, como forma de domínio de tecnologia limpa e aquisição de Créditos de Carbono.

Na pecuária, a definição da linha de base da emissão de metano tem foco na criação de ruminantes ((OLIVEIRA, 2011) e (BUENO, 2011)) no sentido de estimar o balanço de GEE em sistemas de produção pecuária brasileiros, integrando o sequestro de carbono no solo e o impacto do uso de insumos. A possibilidade de aquisição de dados sobre grandes extensões geográficas, as geotecnologias tornaram-se importantes ferramentas para especializar e monitorar os recursos naturais, as atividades antrópicas e suas consequências sobre a superfície terrestre, devem estar associada à modelagem no sentido de facilitar o levantamento dos balanços entre as emissões antrópicas de GEE.

Nesse aspecto, a pecuária, segundo Oliveira (2011) deve contar com instrumentos adequados de modelagem e de análise, que permitam a configuração de linhas de base e cenários futuros, conforme diferentes tecnologias sejam adotadas e opções de implantação de políticas públicas, como estratégia para a cadeia pecuária brasileira.

Oliveira (2011) ainda afirma que o avanço do conhecimento neste tema envolve projetos que abordam o cálculo dos balanços de gases de efeito estufa, considerando as emissões e remoções antrópicas desses gases. Tornando-se necessário para tal, a realização de projetos multidisciplinares.

Em Lima (2002), a pesquisa se aplica à definição da *baseline* em estudo sobre a emissão de metano em reservatórios hidrelétricos. Tal diversidade de áreas empregáveis aponta a linha de base (cenário base) como um instrumento eficiente na mensuração da redução de emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE).

Os primeiros experimentos realizados no LTCM (Laboratório de Transferência de Calor e Massa da Universidade Federal de Uberlândia) mostram resultados de análises de produção do carvão vegetal em laboratório, com dados de emissão de metano coletados a partir de prática experimental apresentada na Fig. 2.7, onde é utilizada uma bancada mais simples que a sugerida pelo Protocolo do MDL, porém com resultados parciais satisfatórios.

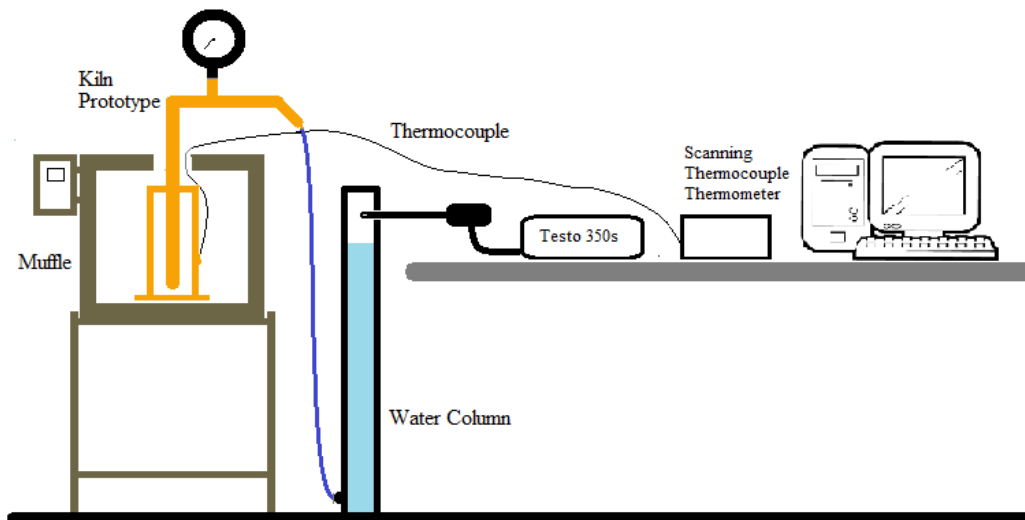


Figura 2.7– Bancada experimental para análise de emissão de metano. Fonte: Arquivos do LTCM.

Durante a execução dos experimentos foram avaliadas três variáveis do processo de carbonização, para uma definição sistemática da linha de base. Dessa forma, tornou-se possível confrontar os resultados obtidos em laboratório com outros disponíveis na literatura.

As variáveis citadas são:

- i. Massa das amostras em base seca (teor de umidade);
- ii. Curva de temperatura de carbonização;
- iii. Monitoramento da emissão de metano durante o ciclo de carbonização;

A Fig. 2.8 apresenta detalhes dos equipamentos utilizados em laboratório: mufla, estufa para secagem das amostras de madeira, balanças de precisão e analisador contínuo/modular de gás metano.

Os testes foram realizados com madeira isenta de umidade, isto porque as mesmas foram armazenadas numa estufa previamente aquecida a 105 °C. A taxa de variação de massa foi avaliada com intervalos de 12 horas, até que a massa das amostras se tornasse constante

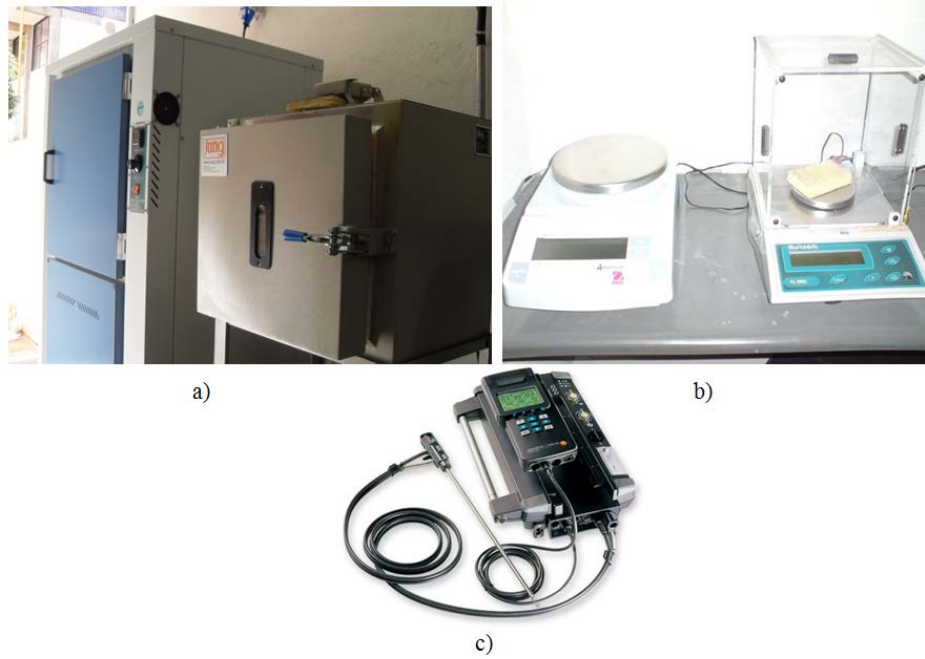


Figura 2.8 – Equipamentos e bancada de testes: a) Estufa e mufla; b) Balanças de precisão; c) Analisador de metano (TESTO 350s). Fonte: Arquivos do LTCM.

Para a carbonização de madeira em laboratório, tornou-se necessário conhecer previamente os perfis térmicos e níveis de temperatura em um processo industrial de produção de carvão vegetal. Nesse sentido, Mulina et al (2009), apresentam uma relação entre temperatura de carbonização e tempo de produção para fornos de alvenaria RAC220, capazes de enfiar 100 toneladas de madeira e produzir de 20 a 40 toneladas de carvão por ciclo de produção. Nota-se na Fig. 2.9 que a temperatura máxima no processo é alcançada após 130 horas de produção. Após esse tempo, a temperatura começa a cair indicando o início da etapa de resfriamento do forno. Os sensores 6 e 10 indicados no gráfico representam temperaturas medidas na base do forno, enquanto que os demais sensores estão posicionados na parte superior (copa do forno), onde são identificadas as maiores temperaturas.

A partir do trabalho apresentado anteriormente e de outros disponíveis na literatura científica, Mulina et al (2009) ajustaram uma curva de temperatura no forno elétrico (mufla) de forma que este simulasse níveis de temperatura similares



àqueles identificados em um forno industrial de carbonização. Além disso, foi necessário ajustar o tempo de carbonização, por se tratar de experimentos em laboratório com massas reduzidas de madeira.

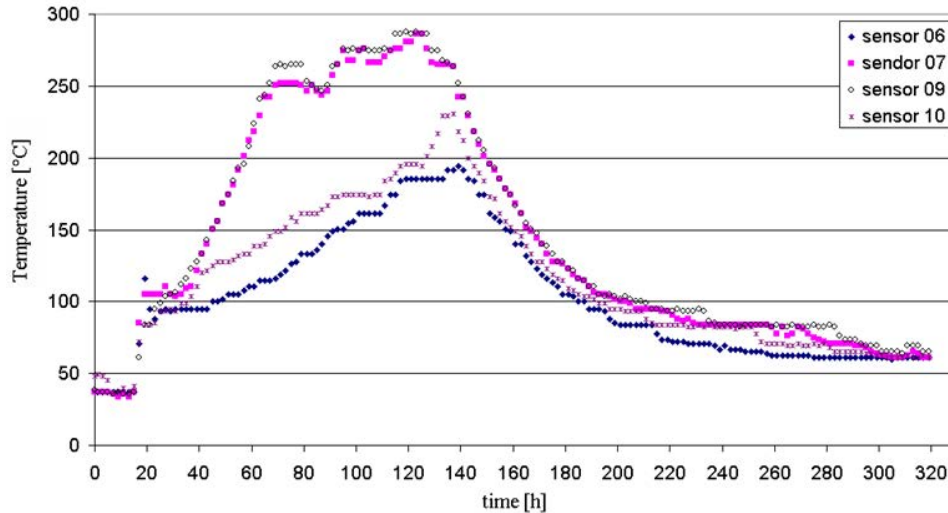


Figura 2.9 – Curva de carbonização do forno RAC220. Fonte: (MULINA et al, 2009).

A Tab. 2.3 apresenta os parâmetros ajustados na mufla. Este equipamento foi ajustado para em 40 minutos elevar a temperatura de forma linear de 30 à 300°C. Na sequência, durante os próximos 30 minutos, adotou-se também um comportamento linear considerando a faixa de 300 à 320°C. Por fim, o forno elétrico desliga automaticamente fazendo com que a temperatura decaia naturalmente até a temperatura ambiente.

Tabela 2.3 - Parâmetros para carbonização de amostras de madeira em laboratório. Fonte: (MULINA et al, 2009).

<b>Etapa de carbonização</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de duração (min)</b>	<b>Tipo de curva ajustada no CLP</b>
<b>Secagem-pirólise</b>	30 à 300	40	Linear
<b>Pirólise</b>	300 à 320	30	Linear
<b>Resfriamento</b>	320 à 30	70	Não definido: mufla desligada

A Fig. 2.10 apresenta a curva de carbonização ajustada na mufla. Ressalta-se que a temperatura foi medida na parede externa do forno metálico.

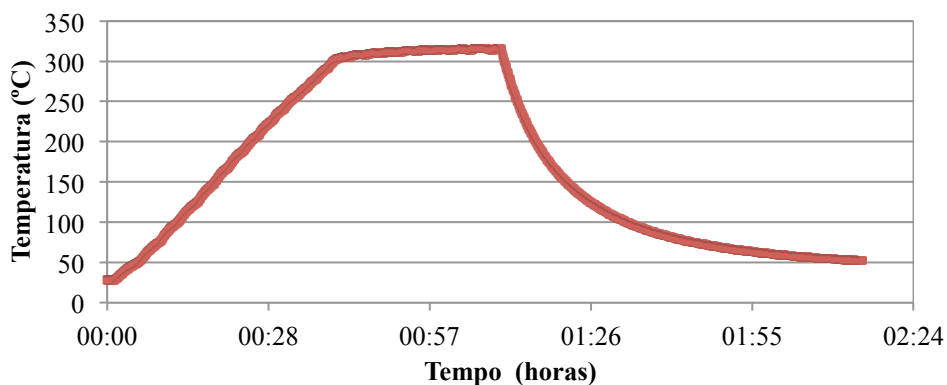


Figura 2.10 – Curva de carbonização ajustada na mufla. Fonte: (MULINA et al, 2009).

Sabe-se que parâmetros como a pressão interna do forno, temperatura e o tempo de carbonização têm influência direta na qualidade do carvão vegetal. Nesse sentido, para minimizar o efeito do aumento da pressão no interior do forno, os gases inerentes do processo foram continuamente aspirados pelo analisador de gás. No que diz respeito à temperatura e o tempo de carbonização, estes foram ajustados conforme dados experimentais envolvendo a taxa de aquecimento real obtida em um forno RAC220 (°C/min) e a quantidade de madeira enfiada (gramas).

Basicamente, o carvão vegetal foi produzido em laboratório conforme as seguintes etapas:

- Coloca-se as amostras de eucalipto, previamente secas, no forno experimental vedando completamente a tampa superior;
- Posiciona-se o forno metálico dentro da mufla;
- Em seguida, o termopar é soldado com descarga capacitiva na parede externa do forno metálico e conectado ao Termômetro (Scanning thermocouple thermometer);
- Todas as tubulações são limpas, inclusive a do analisador de gás Testo 350s;
- analisador e a mufla são acionados e tem-se início e experimento;
- Ao final, quando a temperatura do forno retorna à temperatura ambiente, desliga-se o analisador de gás e mede-se a massa de carvão vegetal para posterior cálculo do rendimento gravimétrico.

Os gases provenientes da carbonização da madeira foram aspirados e analisados pelo equipamento Testo 350s. Durante o processo, este equipamento fornece o valor da emissão de metano em partes por milhão (ppm).

A Fig. 2.11 apresenta os níveis de emissão de metano em função da massa de madeira seca enfiada durante a produção de carvão vegetal em laboratório.

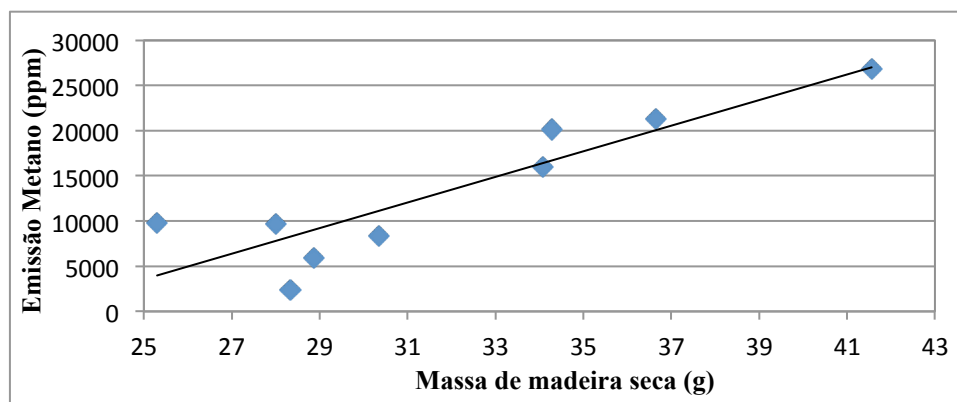


Figura 2.11 – Níveis de emissão de metano em função da massa de madeira seca enfiada. Fonte: (MULINA et al, 2009).

Verifica-se na Fig. 2.11 que os níveis de emissão de metano são relativamente baixos e que estes tendem a ser intensificados com o aumento da massa de madeira no forno. Considerando os dados obtidos, torna-se possível definir uma função linear que represente os níveis de emissão de metano em função da quantidade de madeira enfiada em laboratório. Este mesmo procedimento será repetido em uma grande unidade produtora de carvão vegetal e espera-se que comportamento semelhante também seja identificado em campo.

A Fig. 2.12, por sua vez, apresenta a evolução dos níveis de emissão de metano de acordo com o tempo e temperatura de carbonização. Neste caso foram considerados dois ciclos de carbonização distintos, com massas de madeira praticamente semelhantes.

Neste estudo de caso, nota-se uma boa semelhança entre as emissões monitoradas em cada experimento. No entanto, sabe-se que uma mesma espécie de madeira pode possuir diferentes estruturas em função do tempo de crescimento, diâmetro da tora, entre outros fatores, o que acarretaria em emissões distintas. Por se tratar de um experimento realizado em laboratório foram tomados os devidos cuidados na etapa de seleção das amostras de madeira. Estas foram coletadas de um mesmo disco de madeira, a uma específica distância do centro do disco, o que justifica o resultado apresentado na Fig. 2.12.

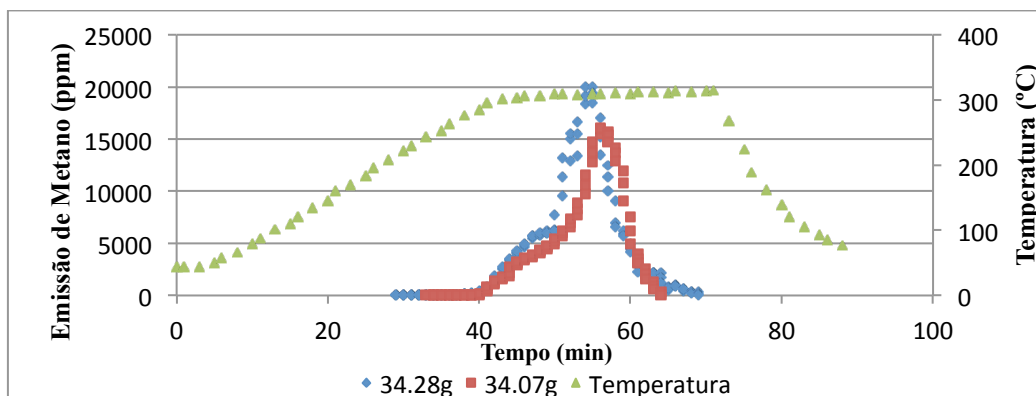


Figura 2.12 – Temperatura e níveis de emissão de metano em experimentos distintos usando massas de madeira semelhantes. Fonte: (MULINA et al, 2009).

Verifica-se ainda que os níveis de emissão de metano só são significativos entre 40 e 70 minutos de carbonização. Expandindo a análise para um forno real industrial, significa afirmar que, para cada tipo de forno e processo de carbonização, há um período de tempo específico no qual seria conveniente promover a queima do biogás em equipamentos de cogeração. A queima descontrolada do biogás, baseada apenas no empirismo, poderia efetivamente acarretar em falhas operacionais como aquelas relatadas previamente.

A curva de emissão de metano apresentada anteriormente deu origem a diversos questionamentos, tais como: comportamento semelhante seria obtido em um forno real? Haveria uma faixa de temperatura específica em um forno real relacionada ao início e fim das emissões gases combustíveis? A queda nos níveis de emissão de metano corresponde ao fim do processo de pirólise? Qual a relação entre qualidade do carvão vegetal produzido e fim das emissões de metano? Para esse último questionamento, trabalhos científicos demonstram que há uma relação entre tempo de pirólise e qualidade do carvão vegetal, ou seja, conforme a quantidade de madeira enfiada há um tempo ideal para realizar a pirólise, tendo em vista a produção de carvão de qualidade para produção de aço e com alto rendimento gravimétrico. No entanto, não foram encontrados artigos que correlacionem tais efeitos com a análise transiente dos níveis de emissão de metano ou qualquer outro gás combustível emitido durante o processo (hidrogênio ou monóxido de carbono, por exemplo), o que torna a iniciativa apresentada nesse trabalho pioneira e sugere o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Enfim, a Fig. 2.13 apresenta a linha de base do experimento realizado em laboratório, ou seja, apresenta a relação entre os níveis de emissão de metano em função do rendimento gravimétrico.

Nesse caso, nota-se que a emissão de metano é inversamente proporcional ao rendimento gravimétrico. Comportamento semelhante foi apresentado por Rezende (2007) que definiu em seu trabalho a linha de base para fornos JG. Neste caso, foram realizados testes em uma planta industrial da empresa Vallourec & Mannesmann.

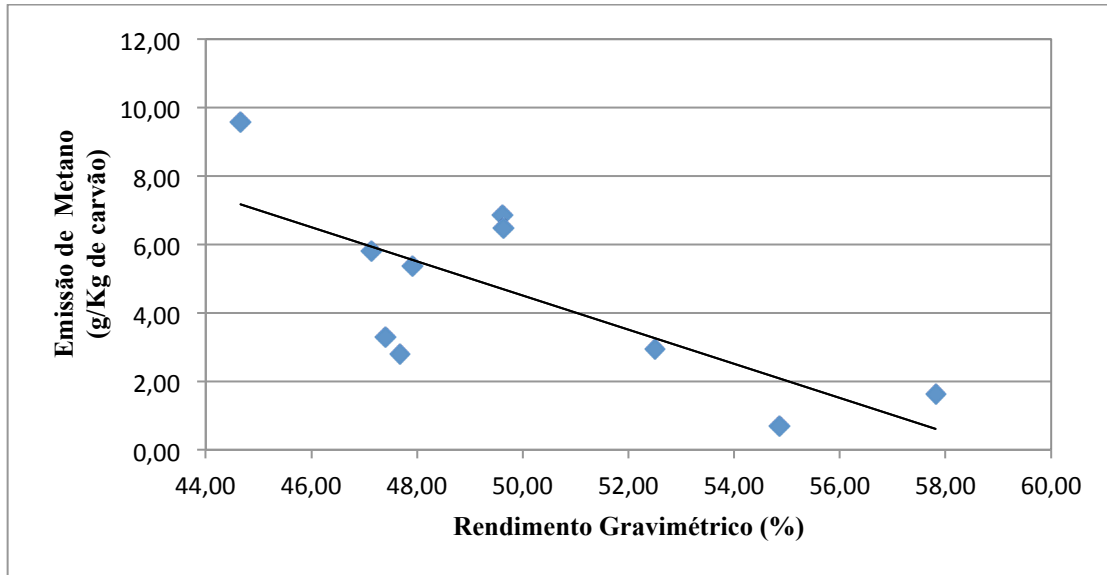


Figura 2.13 – Linha de base: Relação entre a emissão de metano e o rendimento gravimétrico. Fonte: (MULINA et al, 2009).

A Fig. 2.14 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho em laboratório e aqueles disponibilizados em Rezende (2007).

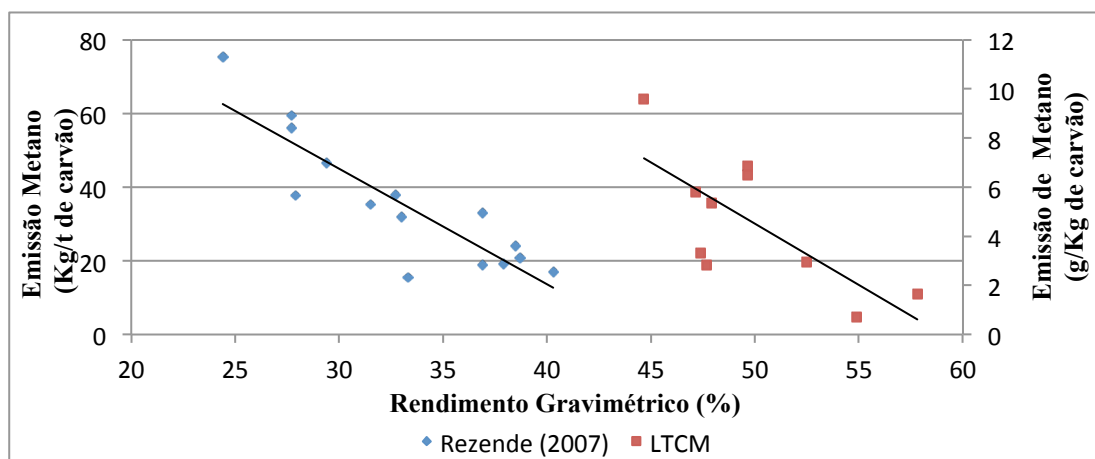


Figura 2.14 –Comparação entre linhas de base. Adaptado de (REZENDE, 2007) e (LTCM, 2009).

Verifica-se inicialmente no gráfico anterior uma grande diferença entre os rendimentos gravimétricos obtidos por Rezende (2007) e aqueles obtidos neste trabalho. De fato, fornos JG, construídos com alvenaria, possuem baixos rendimentos gravimétricos, além disso, tais fornos são isentos de tecnologias para o controle da produção e totalmente dependentes de empirismo e experiências prévias dos carbonizadores. Tal fato impossibilita que sejam alcançados altos índices de rendimento gravimétrico como aqueles obtidos em laboratório onde é possível garantir a homogeneidade e controle da temperatura de carbonização.

Analisando os dados experimentais apresentados em Rezende (2007) e neste trabalho, nota-se que há uma grande dispersão entre esses, o que justificaria a coleta de mais dados em ambos os casos. A dispersão entre os pontos pode ser relacionada diretamente à madeira enfiada. Mesmo em laboratório, usando corpos de prova com características controladas, é praticamente impossível fazer com que um experimento tenha comportamento exatamente igual ao anterior.

No que diz respeito aos níveis de emissão de metano, ambos os resultados demonstram que os níveis de emissão de metano diminuem com o aumento do rendimento gravimétrico. O que significa afirmar que em um ciclo de produção aprimorado, ou seja, capaz de produzir grandes quantidades de carvão e de qualidade, há uma minimização nas emissões dos gases de efeito estufa, o que confere créditos de carbono para a empresa.

### *2.9.1 Projetos equivalentes*

Para reduzir as emissões de metano na produção de carvão, a Queiroz Galvão Participações – Indústria e Agropecuária S/A contratou o Bureau Veritas Certification para validar o projeto de MDL denominado “Projeto de Carbonização Energia Verde – Mitigação das Emissões de Metano na Produção de Carvão Vegetal do Grupo Queiroz Galvão, Maranhão, Brasil” localizada nos municípios de Pindaré-Mirim, Santa Luzia, Bom Jesus das Selvas, Bom Jardim, Centro Novo do Maranhão, Açailândia e Grajaú, no Estado do Maranhão (Brasil).

Para sua validação o projeto baseou-se em observações feitas durante a visita ao local e discussões entre as partes envolvidas.

Segundo o Relatório N° Brasil-Val/05477/2009, para implementar essas melhorias tecnológicas e gerenciais, a empresa enfrentou obstáculos que só puderam ser superados após a aprovação da metodologia AM0041 e suas

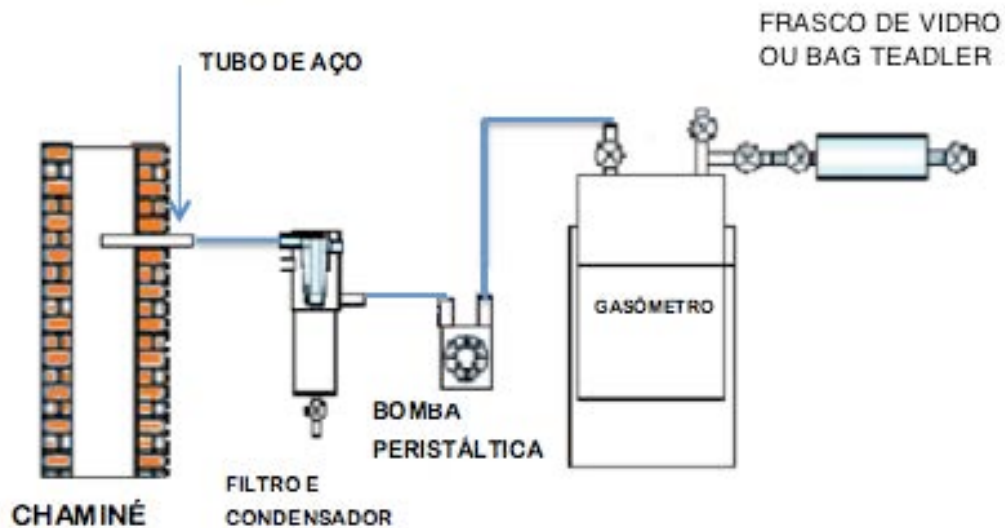
conseqüentes oportunidades relacionadas à geração de receitas adicionais através do comércio de créditos de carbono.

O projeto fundamenta-se em pesquisas científicas realizadas por especialistas independentes em carbonização como parte da metodologia aprovada - "AM0041: Mitigação das Emissões de Metano na Atividade de Carbonização da Madeira para a Produção de Carvão Vegetal".

A fase da pesquisa sobre carbonização demonstrou a existência de uma correlação linear negativa entre as emissões de metano e o rendimento gravimétrico na produção de carvão vegetal, apontando, assim, para a possibilidade de reduzir as emissões de metano por meio da melhoria de rendimento gravimétrico.

Para obter a correlação entre as emissões de metano e o rendimento gravimétrico de carbonização foram utilizados os mesmos procedimentos da metodologia AM0041.

As normas do MDL, AM0041 e AMSIII.K sugerem a bancada de coleta de gases apresentada na Fig. 2.15, porém não são específicas quanto ao uso de tais equipamentos. Este trabalho detalha a seqüência de ações e estratégias para a coleta de amostras de gases tomando como referência as normas considerando, porém, a usabilidade dos equipamentos e a precisão dos resultados.



2.15 – Bancada sugerida nas normas AM0041 e AMSIII.K. Fonte: (Metodologias do UNFCCC).

A bancada proposta nas Metodologias contidas nos protocolos AM0041 e AMSIII.K (Fig. 2.15) é constituída dos seguintes equipamentos:

- a) Um tubo de aço inoxidável que deve ser instalado no ponto central da seção transversal da chaminé, para a coleta dos gases emitidos;
- b) Filtro, que separa os particulados e condensador para os gases;
- c) Bomba peristáltica,
- d) Gasômetro,
- e) Frasco de vidro com válvula dupla ou um saco de Tedlar, para coleta de gases para análise.

## 2.10 Mecanismos de Desenvolvimento Limpo

Os projetos Mecanismo de Desenvolvimento Limpo são regulamentados com base em um conjunto de normas aprovadas pelo Conselho Executivo da UNFCC. O Conselho Executivo da UNFCC é o órgão responsável pela supervisão do MDL, sendo responsável por aprovar os projetos e as metodologias deste esquema.

Verifica-se que embora existam quatro normas aprovadas no âmbito do Conselho Executivo da UNFCC referente às Metodologias dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo para redução de emissão de GEE, (que são: AM0041, AMSIII.K, AMS-I.C e AMS-I.E) apenas duas se aplicam ao carvão vegetal e ainda não tem sua metodologia totalmente definidas. Embora aprovadas, seus procedimentos continuam em avaliação metodológica.

A Norma AM0041 (Mitigação das emissões de metano na atividade de carbonização da madeira para a produção de carvão vegetal) está relacionada à mitigação das emissões de metano na atividade de carbonização da madeira para produção de carvão. Esta norma somente é aplicável para as emissões de metano reduzidas em fornos de carvão vegetal a partir de alterações no processo produtivo. Convém ressaltar que a metodologia proposta nesta norma não é aplicável aos ganhos no uso eficaz da energia. Observando esta norma, deve ser realizado o levantamento da emissão de metano no forno de carvão vegetal antes da implementação do projeto de melhoria do processo a fim de caracterizar a *baseline* no forno, de modo a possibilitar o cômputo dos níveis de redução de emissão de CH<sub>4</sub> após a melhoria do processo.

A prevenção de liberação do metano na produção de carvão vegetal por troca dos métodos tradicionais para processos produtivos mecanizados é regulamentada pela norma AMS-III.K (Emissão evitada de metano proveniente da



produção de carvão vegetal por meio da substituição do processo de forno pelo processo mecanizado de fabricação do carvão vegetal). Esta norma somente se aplica para projetos em que será substituída uma unidade específica ou uma determinada capacidade de produção de carvão vegetal na região. Esta norma somente pode ser aplicada para redução das emissões de metano em carvoarias já existentes (não podem ser responsáveis por ganhos de eficiência energética) sem mudar de tipo de biomassa permitido. Nesta norma estão descritos procedimentos para estimar as emissões de metano provenientes da produção de carvão vegetal em processo de fabricação "a céu aberto" e processos produtivos em fornos de tijolo.

Por outro lado a norma AMS-I.C (Energia térmica para o usuário com ou sem eletricidade) está associada à produção de energia térmica com uso de tecnologias de energia renovável que forneçam energia térmica a domicílios ou usuários, substituindo os combustíveis fósseis. As atividades baseadas nesta norma são elegíveis para aplicar a metodologia somente se o carvão vegetal for produzido a partir das fontes renováveis da biomassa:

(a) O carvão vegetal é produzido em fornos equipados com facilidade de recuperação ou destruição do metano; ou

(b) Se o carvão vegetal é produzido nas estufas não equipadas com um CH<sub>4</sub>.

E por fim, a norma AMS-I.E (*Switch from non-renewable biomass for thermal applications by the user*) está voltada para os processo que geram energia térmica a partir de biomassa não-renovável. Sendo aplicável somente para usuários finais de dispositivos pequenos usando a biomassa não renovável. Exigência estrita que a biomassa não-renovável seja usada desde 31 dezembro 1989.

Levantamento de dados nesta norma se refere a somente procedimentos para determinar a natureza (renovável ou não renovável) da biomassa.

Pode ser observado que somente as Normas AM0041 e AMSIII.K são aplicáveis ao sistema produtivo estudado neste trabalho, conforme descrição na Tab. 2.4.

Observou-se que nos projetos aprovados ou nos projetos em aprovação, a norma AM0041 aparece como de efetiva aplicação frente à norma AMSII.K. Isto se justifica pelo desinteresse das empresas em investir no seqüestro do carbono e redução das emissões em processos tradicionais, que envolvem técnicas questionáveis quanto a preservação da saúde do trabalhador e do meio ambiente.

As normas AMS-I.C e AMS-I.E não mostraram aplicabilidade efetiva para o segmento produtivo abordado.

Tabela 2.4 - Comparação entre as normas aplicáveis à produção de carvão vegetal.

Fonte: (Metodologias do UNFCCC).

Norma	Aplicabilidade	Procedimento
AM0041	Emissões CH <sub>4</sub> reduzidas em fornos de carvão vegetal a partir de alterações no processo produtivo.	Caracterização da <i>baseline</i> no forno antes da atividade do projeto ser executada, estabelecendo relação entre o rendimento e as emissões de CH <sub>4</sub> .
AMS- III.K	Novas instalações para substituir qualquer unidade produtiva que utilize metodologia tradicional.	Estimar as emissões de CH <sub>4</sub> provenientes da produção de carvão vegetal em processo de fabricação "a céu aberto" e processos produtivos em fornos de tijolo.
AMS-I.C	Produção de energia térmica com uso de tecnologias de energia renovável que forneçam energia térmica, substituindo os combustíveis fósseis.	Instalação de uma nova usina elétrica conectada à rede que seja movida principalmente a biomassa renovável proveniente de uma plantação exclusiva
AMS-I.E	Usuários finais de dispositivos pequenos usando a biomassa não renovável.	Determinar a natureza (renovável ou não-renovável) da biomassa.

Desta comparação foram destacadas as normas AM0041 e AMSIII.K, sendo que no protocolo, a nomenclatura AM é referente às produções de larga escala (emissões acima de 60kt/ano CO<sub>2</sub>e) e AMS para as produções de pequena escala (emissões menores ou igual a 60kt/ano CO<sub>2</sub>e). Estas normas apresentam as diferenças descritas no Tab. 2.5 porém ambos adotam a mesma bancada para coleta de amostras de gases.

Tabela 2.5 - Comparação entre as normas AM0041 e AMSIII.K. Fonte: Arquivos LTCM (2010).

AM0041	AMSIII.K
AM: Nomenclatura para projetos aprovados. Emissões maiores que 60kt/ano em CO <sub>2</sub> eq.	AMS : Nomenclatura para projetos aprovados para produção em pequena escala. Emissões iguais ou inferiores a 60kt/ano em CO <sub>2</sub> eq.
Contempla a redução de emissões conseguidas através da otimização do processo produtivo.	Contempla a recuperação e queima dos gases emitidos no processo produtivo.
Estabelece correlação entre o rendimento do processo e emissões de CH <sub>4</sub> . ( Emissão de CH <sub>4</sub> inversamente proporcional ao RGC).	O RGC é inversamente proporcional à temperatura final de carbonização. A emissão de CH <sub>4</sub> é diretamente proporcional a temperatura final de carbonização.
Fator de emissão: tCH <sub>4</sub> / t <sub>carvão produzido</sub> Quantificação da emissão de CH <sub>4</sub> em função do RGC (base seca).	Fator de emissão: tCH <sub>4</sub> / t <sub>madeira</sub> Quantificação da emissão de CH <sub>4</sub> em função da quantidade de madeira do processo.
Deve ser estimado com base em avaliações <i>in loco</i> utilizando modelos de regressão.	Para fornos de alvenaria, o fator de emissão (tCH <sub>4</sub> /t <sub>madeira</sub> ) deve ser estimado com base em avaliações <i>in loco</i> sem construir modelos de regressão.
Existe um projeto registrado (Plantar) e dois em validação (Energia Verde Produção Rural e Projeto de Carbonização Energia Verde – Mitigação das Emissões de Metano na Produção de Carvão Vegetal do Grupo Queiroz Galvão - Ma, Brasil) no Conselho Executivo do MDL.	Até o momento não existem projetos registrados ou em processo de validação no Conselho Executivo do MDL.

Ambas as metodologias seguem princípios de mitigação de emissões de metano, seja pela melhoria do rendimento do processo de carbonização ou pela captação e queima do metano que seria emitido diretamente á atmosfera. As diferenças entre as duas metodologias são apresentadas no esquema simplificado demonstrado na Fig. 2.16.

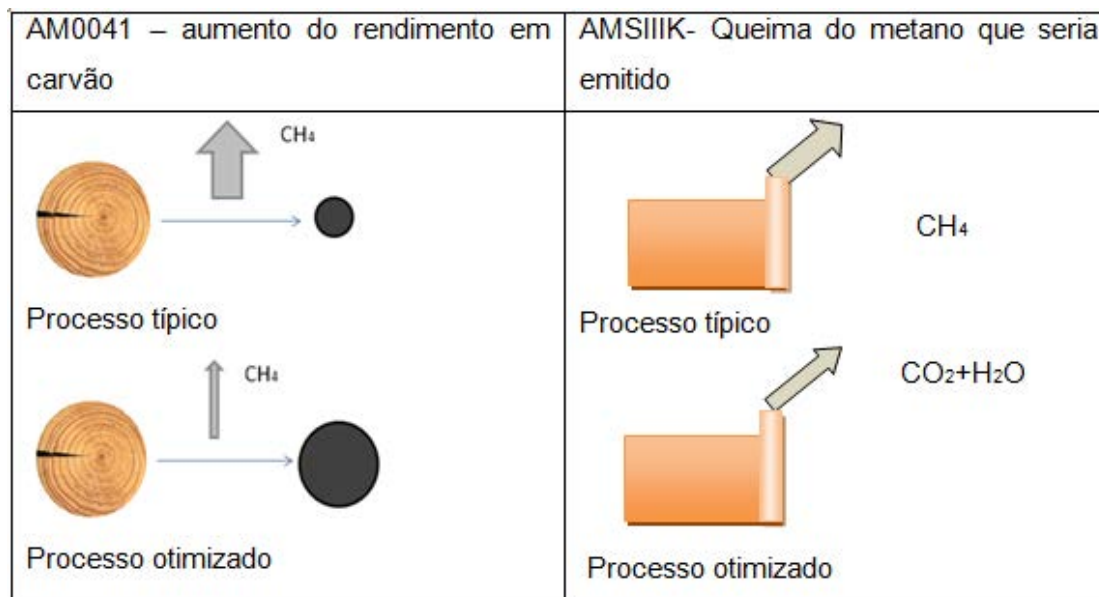


Figura 2.16 – Esquema simplificado das metodologias AM0041 e AMSIIIK. Fonte: Adaptado de arquivos do LTCM (2010).

As normas AM0041 e AMSIII.K determinam que a análise desses gases seja feita através de cromatografia gasosa, técnica utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, separando-se as substâncias dos componentes de uma mistura.

Neste trabalho também foi ponderada a metodologia AMS III.K, aplicada em projetos para pequenas produções, que considera a queima dos vapores e gases da carbonização, evitando a emissão de metano através de sua combustão a  $\text{CO}_2$ . Neste caso é importante o monitoramento do teor de metano e vazão dos fumos emitidos para o ambiente.

### 2.11 Caracterização do Processo de Produção de Carvão Vegetal em Escala Industrial

O estudo do processo por observação direta ocorreu em uma empresa produtora de carvão vegetal para a indústria siderúrgica situada no estado de Minas Gerais. A empresa pesquisada utiliza como matéria prima principalmente a madeira da espécie de eucalipto, *Eucalyptus urophylla*, e possui idades de corte que variam entre sete e dez anos.

O processo inicia com o corte da madeira na floresta e seu transporte até a Unidade Produtora de Carvão. Antes do transporte dessa madeira até o forno, a secagem é efetuada quando ocorre o desprendimento da água contida no interior

da madeira disposta em blocos de pedaços de mesma dimensão, (variando de 0.80 m a 1.20 m) empilhados ao ar livre. O processo constitui em simplesmente deixar a madeira secar ao ar livre em torno de 30 a 60 dias, evaporando naturalmente. Segundo Costa (2009) este procedimento proporciona uma redução de aproximadamente 400 kg para cada m<sup>3</sup> de madeira transportado até o forno. Passado o período da secagem, a madeira é transportada para o forno. Concomitante ao carregamento da madeira para o forno, as câmaras de ignição do forno são abastecidas com tiço para que se possa iniciar o seu acendimento. Em seguida, fecham-se as câmaras das extremidades e as chaminés para dar a ignição nas câmaras centrais. Daí inicia-se o processo de pirólise, que é a transformação química da estrutura da madeira. Durante essa etapa o forno não instrumentado pode atingir temperatura média de 500°C. O rendimento gravimétrico da fornada depende da disposição do calor no interior do forno. O final da carbonização em fornos não instrumentados ocorre a uma temperatura média aproximada de 261°C, conforme é explicado em (OLIVEIRA et al , 2010). (Fig. 2.17).

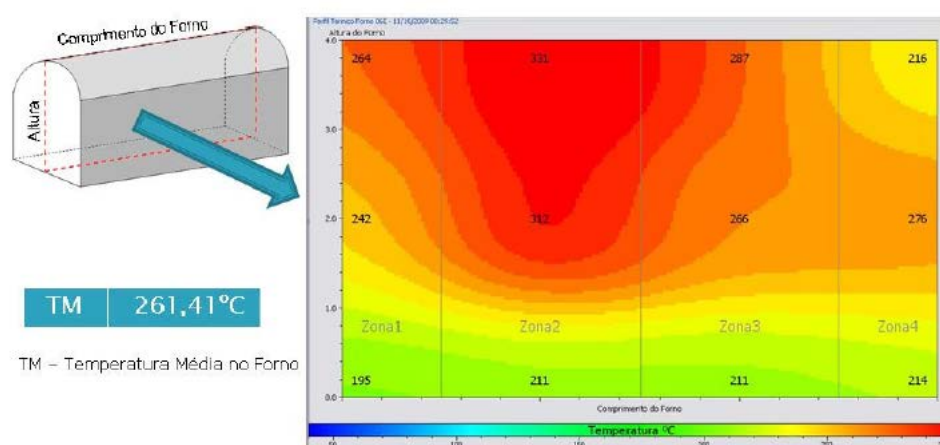


Figura 2.17 – Perfil térmico na fase final de carbonização em um forno não instrumentado. Fonte: (OLIVEIRA et al, 2010).

Ao atingir o tempo e temperatura final ideal para a produção, o carvão fica em um ambiente sem oxigênio, trocando calor com o meio, até que se possa ser retirado do interior do forno. O ciclo termina quando a temperatura da porta permanece próxima à temperatura ambiente.

A fumaça produzida na carbonização da madeira quando o processo atinge temperatura entre 250°C e 380°C (fase de reações e grande eliminação de gases) são exalados Ácido Acético, Metanol, Acetona, Fenóis, Aldeídos, Hidrocarbonetos,

Alcatrões, etc. Segundo Coelho (2008), o ácido pirolenhoso é composto de ácidos (acético e fórmico), alcatrão solúvel, pequena proporção de metanol (cerca de 1%) e água. A proporção de alcatrão total (solúvel + insolúvel) é de 12%.

Os constituintes principais dos gases não condensáveis (em % de massa) são: Hidrogênio: 0,63%, Metano: 2,43%, CO: 34,0%, Etano: 0,13%, CO<sub>2</sub>: 62,0% (CETEC, 1982).

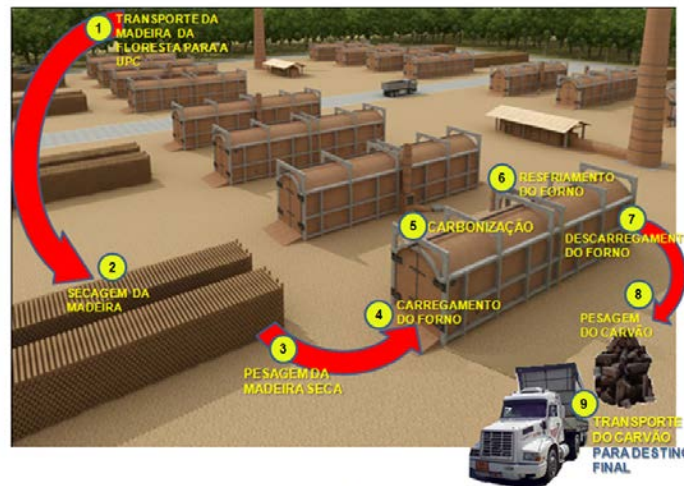


Figura 2.18 – Ciclo da produção do carvão vegetal em fornos RAC. Adaptado de (REZENDE, 2011).

A produção do carvão vegetal em escala industrial em fornos RAC220 ocorre em um processo com fluxo compatível com o ilustrado na Fig. 2.18.

### 2.11.1 Adequações das Normas do MDL à Produção de Carvão Vegetal em Laboratório

Devido ao pequeno volume das amostras contempladas nos projetos que deram origem às normas AM0041 e AMSIII.K., todos os cálculos a que se referem são estipulados em base seca, ou seja, madeira anidra (sem água). Neste trabalho, para que as amostras apresentassem características compatíveis com a madeira utilizada na produção industrial, utilizaram-se amostras com 9 a 10% de umidade.

Para apropriar essa característica, foram pesquisados processos diferentes de produção de carvão, como em fornos cilíndricos metálicos, fornos rabo-quente e fornos tipo RAC.

Neste trabalho, os estudos foram feitos com amostras usando-se madeiras

da mesma gleba, mesmo tempo de secagem e outros parâmetros de mesma origem.

Cabe ressaltar que a grande maioria das unidades de produção de carvão vegetal nacionais possuem fornos de baixo rendimento gravimétrico, responsáveis por elevadas emissões de gases de efeito estufa. Existem unidades com mais de 3000 fornos, assim, por meio de iniciativas como a proposta deste trabalho, espera-se que novas tecnologias possam ser desenvolvidas e aplicadas efetivamente em tais fornos a fim de minimizar os grandes impactos ambientais gerados por meio das práticas produtivas atuais.

O experimento em laboratório consiste em produzir o carvão vegetal em laboratório com as mesmas características do produzido industrialmente, coletar as amostras dos gases emitidos atendendo as normas do MDL, analisar a amostra por cromatografia gasosa e aplicar ferramentas estatísticas para então conhecer a concentração de metano emitido em cada ciclo. Cada etapa incide em uma sequência de procedimentos.

# CAPÍTULO III

## METODOLOGIA

Este trabalho, pela sua natureza, é uma pesquisa aplicada e de acordo com os procedimentos técnicos, experimental de abordagem quantitativa com observações sistemáticas em equipe.

Enfocando o objetivo de desenvolver uma metodologia experimental para a quantificação do metano com aplicação na produção do carvão vegetal em laboratório, a pesquisa iniciou pela caracterização do processo de produção de carvão vegetal. Além da pesquisa bibliográfica, visitas a empresas com observação direta, contribuíram para a compreensão deste processo, que basicamente, é dividido em três etapas:

- a) Secagem: etapa em que a madeira enfiada desprende grandes quantidades de água contidas em seu interior.
- b) Pirólise: onde acontece a transformação da madeira em carvão.
- c) Resfriamento: onde ocorre o resfriamento do produto obtido.

Na determinação da metodologia de pesquisa experimental são consideradas as normas do MDL e as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e a literatura específica da área de sistemas particulados. A Tab. 3.1 apresenta a equivalência entre os métodos a serem utilizados e as normas ABNT.

Tabela 3.1 – Normas da ABNT. Fonte: Arquivos do LTCM.

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

As Normas Brasileiras (NBR) estudadas forneceram as informações



necessárias para a aquisição e montagem dos equipamentos necessários para a bancada apropriada para a análise proposta.

O esquema do Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos (DIAS, 1997) (Fig. 3.1) adotado na pesquisa, segundo a literatura, atende aos requisitos das Normas Brasileiras e do MDL.

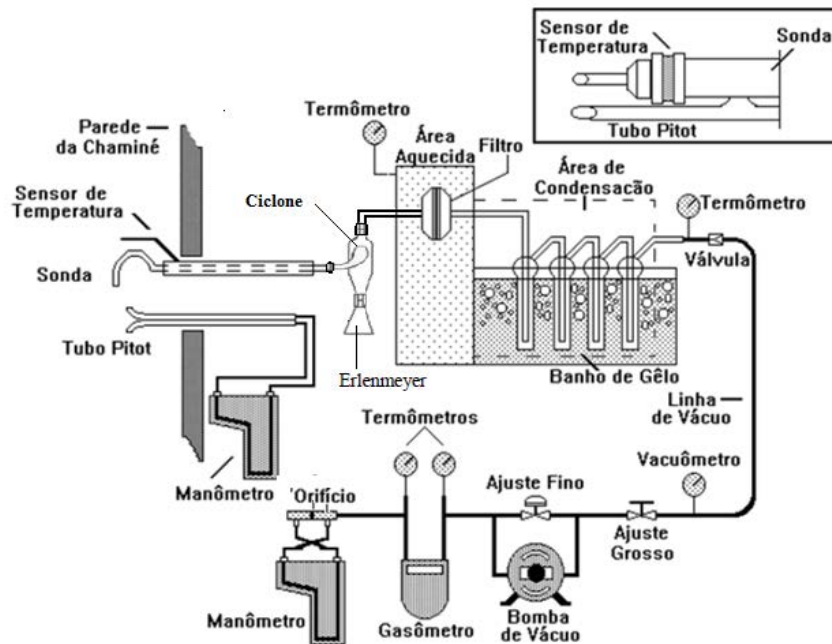


Figura 3.1 - Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos. Fonte: (DIAS, 1997).

Para que os testes em laboratório sejam aprovados futuramente por agências certificadoras, é necessário que a bancada de coleta de gases seja compatível com normas técnicas específicas e protocolos do MDL. Entretanto, considerando a fragilidade de alguns equipamentos e a possibilidade de deslocamentos, desenvolveu-se uma bancada de coleta que pode ser utilizada tanto em laboratório como em campo.

### 3.1 A Coleta das Amostras em Laboratório

Em laboratório, a coleta e análise dos gases emitidos na produção do carvão vegetal é propiciada pela configuração do sistema composto por três etapas distintas: a coleta dos gases, a armazenagem das amostras e a análise cromatográfica das amostras.

Dias (1997) sugere o uso de *Bags Tedlar*, sacos plásticos para coleta e armazenagem de amostras sólidas e líquidas, que devem ser conservados em baixa temperatura ( $\sim 5^{\circ}\text{C}$ ). 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.

A armazenagem do dióxido de carbono apresenta menor variação na concentração do gás, comparado ao resultado obtido para o mesmo teste com gás metano. Apresentando maior variabilidade no tempo de 24 horas.

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.

Neste trabalho foi desenvolvido um esquema da bancada de coleta das amostras, adaptado do Conjunto CIPA (Empresa Energética), que atende às normas brasileiras e às normas AM0041 e AMSIII.K. (Fig. 3.2), a ser empregado em coleta isocinética de amostras (particulados, gases, vapores ou névoas) dos gases efluentes de processos industriais.

O tubo de cobre ½” situado na saída da estufa transporta os gases até o Ciclone onde ocorre a primeira separação dos componentes produzidos na carbonização. O líquido pirolenhoso, assim como parte do alcatrão, ficam retidos no *Erlenmeyer*, recipiente situado logo abaixo do Ciclone e os gases, puxados pela bomba de diafragma, passam pelo filtro, onde ficam retidos mais resíduos sólidos da carbonização. A partir daí os gases percorrem quatro *impingers* de aço inox, devidamente conectados entre si e à bomba. Os *impingers* devem estar preenchidos até a metade com sílica granulada, a fim de reter a umidade. Segundo Bohrz (2010), testes realizados com o filtro adsorvente de sílica gel comprovaram o vapor de água como o interferente de metano e dióxido de carbono, capaz de absorver os gases subestimando os valores reais emitidos. Um gasômetro foi instalado na linha como objetivo de medir a vazão durante o processo de coleta e amostragem de gás, entretanto, por problemas no equipamento não é possível afirmar seus resultados como precisos.

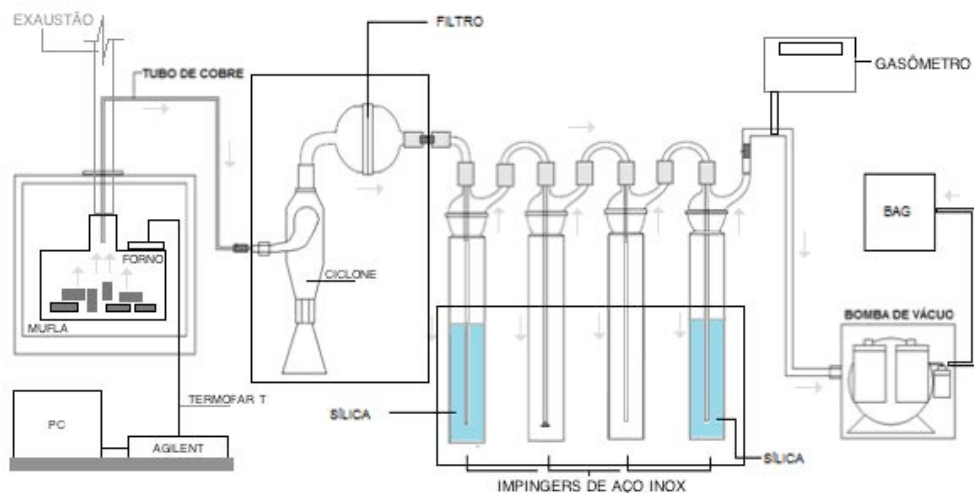


Figura 3.2 - Bancada de coleta de gases. Fonte: Adaptado de arquivos do LTCM.

Termopares alocados ao longo da bancada permitiram o conhecimento da temperatura dos gases e dos equipamentos da bancada, determinando a necessidade ou não da utilização das caixas quente e fria, sugeridas em Dias (1997). A literatura sugere que o Ciclone e o filtro sejam mantidos a  $120^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ) e os *impingers* a  $20^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3.3), para melhor fluxo dos gases e retenção de partículas sólidas. Porém experimentos realizados no laboratório mostram que o Ciclone e o filtro se mantêm em aproximadamente  $120^{\circ}\text{C}$ , mesmo só com o fluxo dos gases saídos da estufa, sem a caixa quente.

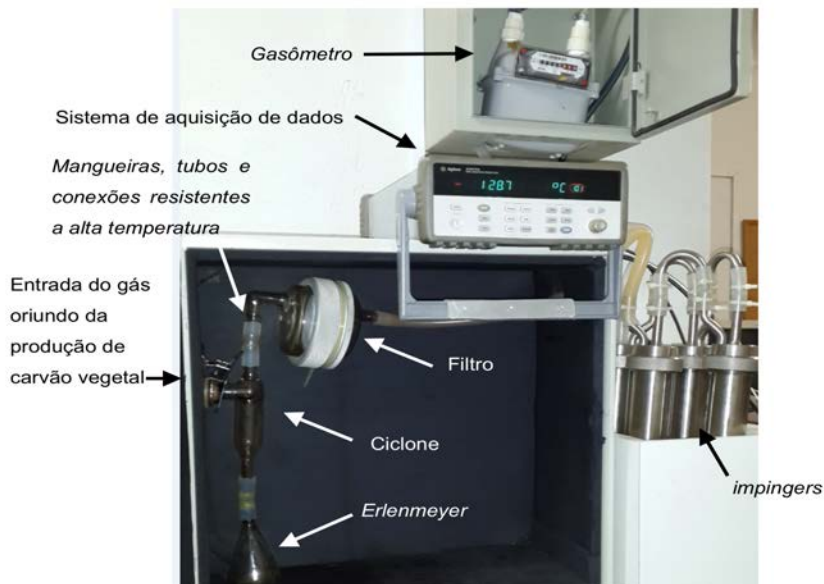


Figura 3.3 – Bancada de Coleta de Gases em laboratório. Fonte: Arquivos do LTCM.

### 3.2 Cromatografia a Gás

A cromatografia é definida como um processo físico-químico de separação de misturas onde os constituintes da amostra são dispostos entre uma fase estacionária e uma fase móvel (MARANI, 2007). A separação ocorre na coluna, envolvendo duas fases distintas: a fase estacionária, que reside dentro da coluna e a fase móvel, que é sempre um fluido (líquido, na cromatografia líquida ou um gás, na cromatografia gasosa). A fase móvel se desloca pela fase estacionária.

Na cromatografia gasosa, a amostra é transportada por um gás denominado gás de arraste, através de uma coluna onde ocorre a separação dos constituintes da amostra. As diferenças entre a interação dos constituintes da amostra com o material que compõe a coluna (chamados de fase estacionária), leva cada constituinte a percorrê-la em diferentes tempos, causando sua separação. Porém para uma substância poder ser arrastada por um fluxo de gás, ela deve se dissolver (pelo menos parcialmente) nesse gás, que não interage com a amostra, apenas a transporta através da coluna.

Para a análise de metano, o gás adotado foi o hidrogênio, mantido sob alta pressão em cilindros especiais que flui através do sistema a um fluxo constante. Os componentes da linha de gás são os controladores de vazão e pressão de gás e os dispositivos de purificação de gás, dispostos na Fig. 3.4.

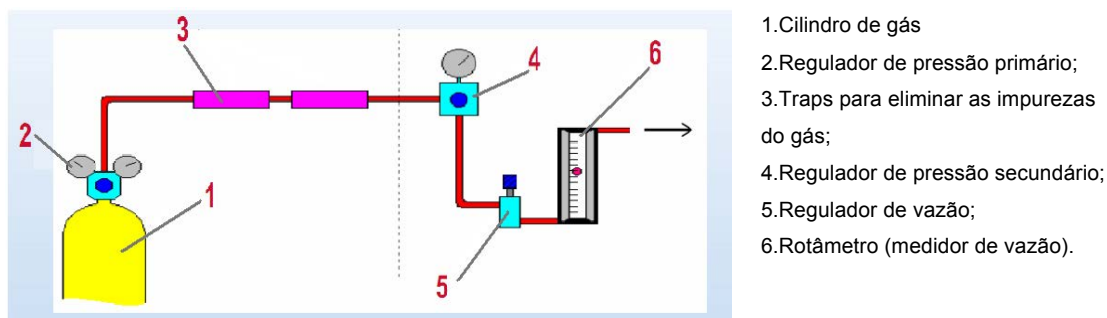


Figura 3.4 – Componentes da linha de gás. Fonte: (DEL GRANDE, 2010).

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

Para a análise do metano gerado na produção do carvão vegetal, a amostra da fumaça coletada na saída da chaminé é introduzida no injetor onde ocorre sua vaporização e mistura do vapor com a fase móvel (hidrogênio, usado como gás de

arraste) e a transferência do vapor para dentro da coluna. Nesta pesquisa é utilizado o injetor Split/Splitless (Fig. 3.5) de injeção a quente e o volume da amostra é de 50  $\mu\text{L}$ , atendendo ao tipo de coluna e o estado físico da amostra.

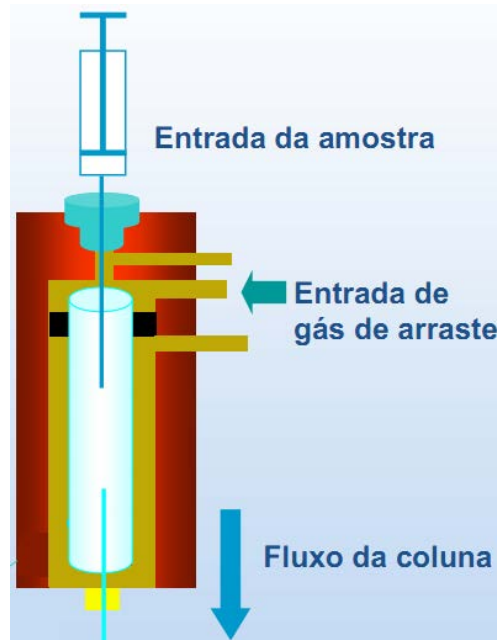


Figura 3.5 - Injetor do GC SPLIT/SPLITNESS. Fonte: (DEL GRANDE, 2010).

A temperatura do injetor deve ser suficientemente elevada para que a amostra vaporize imediatamente, porém, sem decomposição térmica.

$$T_{inj} = 50^{\circ}\text{C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil.}$$

A injeção da amostra no cromatógrafo pode ser feita manual ou automaticamente. Embora a injeção automática apresente maior precisão e rapidez, para esta pesquisa foi adotado o procedimento manual, em vista do preço e usabilidade do equipamento. Na injeção manual utilizou-se microsseringa de 1ml, Hamilton Gastight LTN 81343, apropriada para cromatografia a gás com agulha fixa tipo 5, com ponta em Teflon. Para a pesquisa foram adquiridas quatro microsseringas, que foram sendo utilizadas em sequência, permitindo que os experimentos não sofressem interrupção ao longo da pesquisa.

A injeção automática, segundo Sabin et al (2011) oferece maior precisão e minimiza os esforços, entretanto a torre de injeção automática é um equipamento importado, frágil e de alto custo, fatores que podem comprometer o andamento da pesquisa em caso de pane.



As colunas apresentam-se nas formas empacotada ou capilar.

Para Augusto (2000), no caso específico de análises de interesse ambiental (poluentes em águas e ar, por exemplo), é quase que obrigatório o uso de colunas capilares, pela sua composição. Quanto maior o comprimento, mais pratos teóricos contém a coluna e maior a sua eficiência.

Em função da natureza do analito pesquisado neste trabalho, a coluna adotada foi a Carboxen™-1010 PLOT Capillary GC Column de 30m, com diâmetro 0,53mm. Essa coluna é do tipo PLOT (Porous Layer Open Tubular) com camada de fase estacionária sólida presa às paredes internas e contempla variadas análises, conforme Tab. 3.2.

### 3.2.2 Detector

Cada detector demanda um gás de arraste específico para melhor funcionamento. Para a determinação de concentrações da ordem de partes por bilhão por volume (ppbv), é necessária a utilização de um gás de arraste ultrapuro (99,999%), porém gases de altíssima pureza podem ser muito caros, o que eleva consideravelmente os custos da pesquisa.

Tabela 3.2 - Tipos de colunas e suas aplicações. Fonte: (SUPELCO, 2012)

	SPB-1 SUJLUR	SLP-5ms	PTA-5	SPB-1000	Nukol	Carbowax Amine	SUPELCO MAX 10	TCEP	Alumina sulfate PLOT	Alumina chloride PLOT	Carboxen-1010 PLOT	Carboxen-1006 PLOT	Mid Sieve 5A PLOT	Supel-Q PLOT	Bentone 34/DNDP SCOT	BMFA SCOT	Squalane SCOT	TCEP SCOT	Fluorocel and Krytox Packard Columns	Micropacked Columns
Solvents on a Nonpolar Column	●	●																		
Solvents on a Polar Column				●	●		●													
Aromatics		●					●	●							●	●				
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>											●									
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>											●	●								
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub>											●		●							
O <sub>2</sub> /Argon													●							
C1-C3 Hydrocarbons									●	●	●	●	●	●						
C1-C5 Alkanes, Alkenes, and Alkynes									●	●										
C1-C12 Hydrocarbons															●					
Fluorocarbons										●					●					●
Sulfur Compounds	●														●					
Acidic Compounds / Glycols				●	●															
Basic Compounds			●			●														
Process Analyzers															●	●	●	●		●

Foi selecionado como gás de arraste o hidrogênio, em função do detector utilizado na análise do metano: Detector de Ionização de Chama (FID - Flame Ionization Detector). A queima de um composto orgânico forma diversos íons e como consequência, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade. O funcionamento do FID baseia-se neste fenômeno.

Seletivo para substâncias que contém ligações C-H em sua estrutura química, cujo princípio é a formação de íons na queima de um composto em chama de hidrogênio e oxigênio, o FID é um detector de prática universal, visto que todas as substâncias analisáveis em cromatografia são orgânicas (DEL GRANDE, 2010).

O detector FID (Fig. 3.7) é dos mais amplamente usados na cromatografia gasosa. Embora de fácil utilização, ao final da análise destrói a amostra, já que o gás de arraste proveniente da coluna é queimado em presença de ar e H<sub>2</sub>.

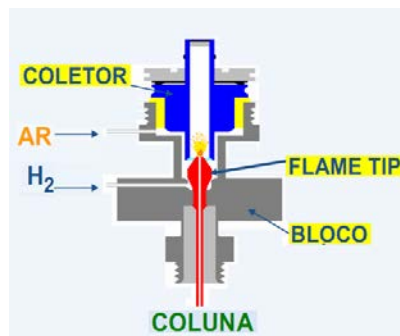


Figura 3.7 - Esquema de funcionamento do detector FID. (DEL GRANDE, 2010).

Estes gases difundem para o interior do coletor, onde são misturados ao efluente da coluna queimando-os. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre o *flame tip* e o coletor (Fig. 3.8) formando íons na chama quando flui uma corrente elétrica, percebida pela eletrônica de tratamento.

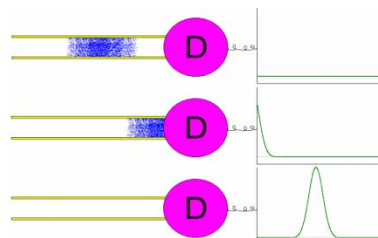


Figura 3.8 - Cada substância eluída é convertida em pico no cromatograma. Fonte: (DEL GRANDE, 2010).



A área do pico no cromatograma corresponde à concentração do analito na amostra. O analito é reconhecido no gráfico através do seu tempo de retenção, que é definido durante a composição do método cromatográfico adotado na pesquisa.

### **3.3 Equipamentos para a Determinação do Rendimento Gravimétrico e Níveis de Emissão de Metano em Laboratório**

Todos os equipamentos foram adquiridos conforme a norma vigente. Alguns equipamentos necessários à execução do projeto, bem como recursos humanos específicos, foram financiados pela Votorantim Siderurgia - Unidade Aço Florestal – e estão disponíveis para a execução do projeto.

O CNPq colaborou financeiramente por meio de verbas de custeio e capital a partir de dois projetos de pesquisa, cujos relatórios e prestações de contas já foram devidamente aprovados pelo CNPq: Edital nº 06/2008 Faixa A (Nº do processo: 566861/2008 9) e Edital MCT/CNPq 14/2009 - Universal (Nº do processo: 474952/2009-6), ambos somando aproximadamente R\$122.000,00.

A manutenção dos equipamentos envolvidos no projeto foi realizada por meio de recursos CAPES/PROEX do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFU e do convênio CAPES/DINTER/UFU/IFMA. Ressalta-se ainda a colaboração destes dois últimos fomentos na aquisição de materiais de consumo, imprescindíveis neste tipo de pesquisa, tais como: itens de segurança, luvas, óculos, pinças, seringas, bags, válvulas e cilindros com gases especiais (N<sub>2</sub>, Ar, Ar Sintético e outros), perfazendo um total de aproximadamente R\$ 25.000,00.

A UFU disponibilizou três laboratórios de pesquisa ao projeto, divididos da seguinte forma: laboratório de eletrônica, de análise experimental e de estudos individuais.

Nos laboratórios constam os seguintes equipamentos: sistema de aquisição de dados, termopares, ferramentas para montagem mecânica e eletrônica, balanças de precisão, estufa, mufla e um analisador contínuo modular de metano, sondas e tubo de Pitot (Fig. 3.9).



Figura 3.9 - Equipamentos do LTCM. Fonte: Arquivos do LTCM.

A vidraria, ao longo da pesquisa foi substituída pelos mesmos elementos em aço inox, por tratar-se de material mais resistente.

Tabela 3.3 - Equipamentos para definição do rendimento gravimétrico.

Descrição	Justificativa	Quantidade
Balança de Precisão (5kg ±1,0g)	Pesagem dos discos de madeira	1
Estufa (T <sub>máx</sub> =150°C ±1,0°C)	Determinação do teor de umidade na madeira	1

Tabela 3.4 - Equipamentos para análise de GEE.

Descrição	Justificativa	Quantidade
Gasômetro	Armazenar o gás	1
Tubulações	Conexão dos equipamentos usados na coleta dos gases e no forno.	-

Tabela 3.5 - Equipamentos Importados para análise GEE.

Descrição	Justificativa	Quantidade
Mini bomba para sucção de fumaça	Sucção de fumaça nas chaminés dos fornos, para posterior análise dos gases em cromatógrafo, conforme norma vigente.	1
Tedlar Bags	Sacos para a coleta de gases na chaminé dos fornos	20
Glass gás sampling bulb	Bulbo para coleta de gás	3
Filtro e condensador de gás	Limpeza do gás que será coletado na chaminé	3
Cromatógrafo	Análise de Metano em laboratório.	1

Nas Tabelas Tab. 3.3, Tab. 3.4 e Tab. 3.5 são apresentados os equipamentos nacionais e importados que foram adquiridos afim de se realizar os testes experimentais.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A cromatografia gasosa requer a calibração do cromatógrafo a fim de proporcionar um método adequado para a quantificação do analito contido na amostra injetada. Como esta pesquisa visa quantificar o metano nas amostras de gases emitidos na produção do carvão vegetal em laboratório, o método sofreu adequações até que fossem atingidas as características ideais de calibração para a definição da Curva Analítica (o termo Curva de Calibração foi substituído por orientação da IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) do metano para este processo.

### 4.1. Definição do Método Cromatográfico

O primeiro método aplicado neste trabalho, registrado como Método1, apresentou as seguintes características:

- Injetor: 200°C
- Temperatura da coluna: 40 °C
- Tempo de coluna: 20 min
- Temperatura do FID: 240°C
- Temperatura do TCD: 240 °C
- Injeção da amostra: 500µL
- Gás de arraste: Hidrogênio

Os experimentos gerados com o Método 1 resultaram em cromatogramas com picos muito próximos e de difícil identificação da substância, como mostra o cromatograma da Fig. 4.1, onde aparecem picos de CO e CO<sub>2</sub>.

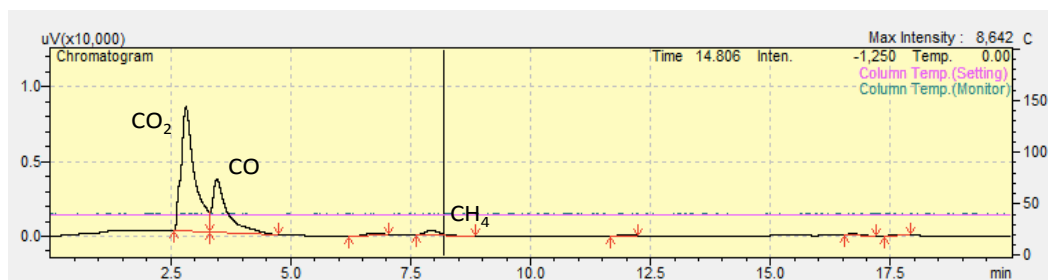


Figura 4.1- Detalhe do cromatograma onde os picos de CO e CO<sub>2</sub> se confundem. Fonte: Arquivos do LTCM.

Segundo Aquino Neto (1996), retenção aumentada produz melhor discriminação entre substâncias diferentes, porém um longo tempo de residência no sistema favorece o espalhamento das moléculas provocando o alargamento dos picos. A redução do alargamento de bandas cromatográficas em cromatografia gasosa ocorre reduzindo a velocidade da difusão longitudinal com a diminuição da temperatura. Gerou-se então o Método 2, com pequena variação na temperatura da coluna, que não apresentou diferença na separação dos picos.

A evolução do estudo chegou à definição do Método 3, que proporcionou a redução do alargamento dos picos por modificar efetivamente as velocidades de migração relativas dos componentes (retenção e fatores de separação).

- Injetor: 200°C
- Temperatura da coluna: 30 °C
- Tempo de coluna: 15 min
- Temperatura do FID: 240°C
- Temperatura do TCD: 200 °C
- Injeção da amostra: 500µL
- Gás de arraste: Hidrogênio

A redução das temperaturas da coluna e do TCD favoreceram estreitamento dos picos e conseqüente separação destes no cromatogramas (Fig. 4.2)

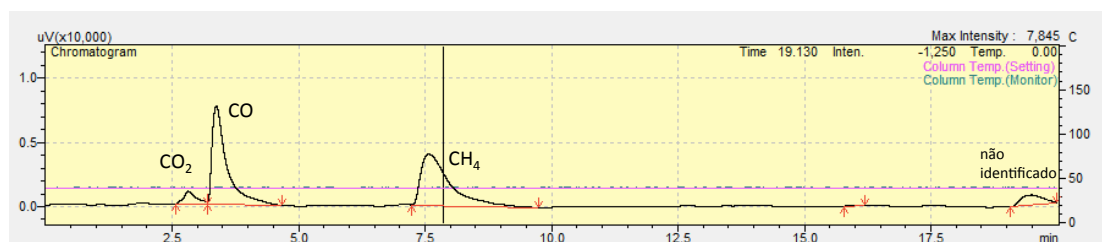


Figura 4.2 - Cromatograma – Método 3. Fonte: Arquivos do LTCM.

Na Fig. 4.2 pode-se observar o cromatogramas típicos de uma análise de amostra que contém CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os gases podem ser identificados através do tempo de retenção dos picos no gráfico.

## **4.2. Definição dos Componentes Cromatográficos**

Nas medições usou-se o cromatógrafo modelo GC 2014 SHIMADZU com detectores TCD e FID. Nas análises foram consideradas as quantificações apresentadas no FID, por tratar-se do detector mais apropriado para análise precisa do gás metano.

A coluna utilizada nos primeiros experimentos, Carbowax Coluna capilar com fase Polietilenoglicol (Carbowax), modelo RtxWax (30mX0,25mmX0,25um), sugerida pela empresa fornecedora, não se mostrou adequada para a quantificação do metano, requerida no estudo. Novas pesquisas foram feitas e a tabela fornecida pela SUPELCO (2012), apontou a coluna Carboxen 1010 PLOT Capillary GC de 30m, com diâmetro 0,53mm do tipo PLOT (Porous Layer Open Tubular) com camada de fase estacionária sólida presa às paredes internas, como ideal.

Adquirida e instalada a nova coluna, foram estabelecidos procedimentos para definição da calibração do equipamento.

### **4.2.1. Análise do Equipamento de armazenamento das amostras de gases**

Inicialmente, definiu-se o tipo de equipamento ideal para a coleta e acondicionamento dos gases. Embora Costa (2006) e Bohrz, (2010), sugiram o uso de seringas de polipropileno tanto para coleta quanto para armazenagem dos compostos gasosos por longos tempos, optou-se pelo uso de sacos plásticos para coleta e armazenagem de gases (DIAS, 1997).

Definido o equipamento, foi feita a análise do tempo de armazenagem de gás metano em 99,9 % de concentração em bags do tipo Tedlar Stock com uma Válvula Roberts e uma união JACO com septum, utilizando Cromatógrafo GC 2014 com coluna Supelco Carboxen 1010 e detectores FID e TCD, apresentada na Tab. 4.1.

As coletas nos bags e as injeções das amostras no GC foram executadas utilizando-se microsseringa Hamilton Gastight LTN 81343, apropriada para cromatografia a gás com agulha fixa tipo 5, com ponta em Teflon.

Tabela 4.1 - Análise do tempo de armazenagem de CH<sub>4</sub> em bags do tipo Tedlar® Stock com uma Válvula Roberts e uma união JACO com septum.

Data	Teste	CH <sub>4</sub>	
		FID	TCD
		Área x 10 <sup>-6</sup> [μV]	Área x 10 <sup>-3</sup> [μV]
04/09/2013	1	326,4522	674,8657
	2	363,8307	753,7468
	3	345,2026	708,0095
	4	312,261	644,4931
	5	324,2634	675,2434
05/09/2013	6	360,3552	747,9421
	7	378,5604	781,7284
	8	385,4038	785,404
	9	337,2088	692,4323
	10	363,2515	730,6818
06/09/2013	11	317,6553	648,4432
	12	273,5514	570,0997
	13	269,2616	547,7528
	14	291,8945	594,4766
	15	289,8956	603,3549
02/10/2013	16	279,6968	562,5755
	17	262,5959	523,2814
	18	323,492	667,0668
	19	337,2385	783,1014
	20	277,1342	573,0254
	21	321,5947	729,8058

Os resultados apresentados na Tab. 4.1 demonstram a estabilidade do CH<sub>4</sub> no equipamento de armazenagem por 25 dias, (considerando que as três primeiras coletas ocorreram em dias subsequentes e a quarta, 24 dias após a primeira; confirmando esta embalagem como adequada para este estudo e outras pesquisas, onde as coletas ocorram em locais afastados do laboratório de análise. Observa-se que nos experimentos referentes ao dia 02/10 usou-se repetibilidade de seis vezes, uma a mais que nos outros dias. Isso deve-se a uma rápida variação na corrente elétrica que atende o laboratório na hora do quarto experimento, quando percebeu-se a possibilidade de imprecisão nos resultados. Entretanto não foi necessário o descarte do referido experimento, visto o resultado coerente com as demais corridas.

A injeção manual da amostra e o fluxo das partículas das substâncias no

interior do *bag* são alguns dos agentes responsáveis pela variação dos valores das áreas a cada teste. Em vista a essa variação, os valores amostrados na Tab. 4.1 foram analisados estatisticamente pelo critério de Chauvenet, conforme a data e posteriormente de forma global. Em ambos os casos os valores amostrados foram considerados válidos pelo critério.

A Fig. 4.3 demonstra graficamente a variação das áreas dos picos de CH<sub>4</sub> em análise pelo detector FID e a Fig. 4.4 pelo detector TCD.

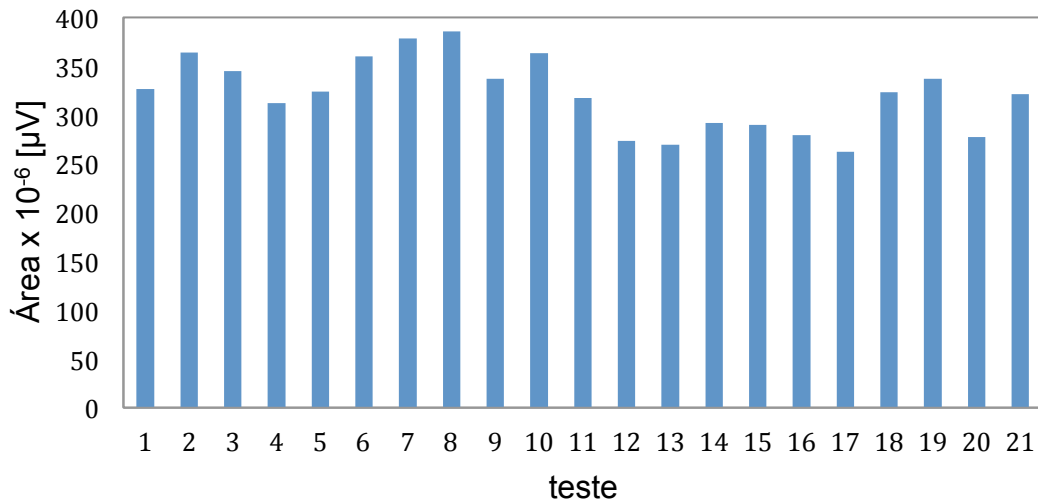


Figura 4.3 - Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tab. 4.1 e detector FID.

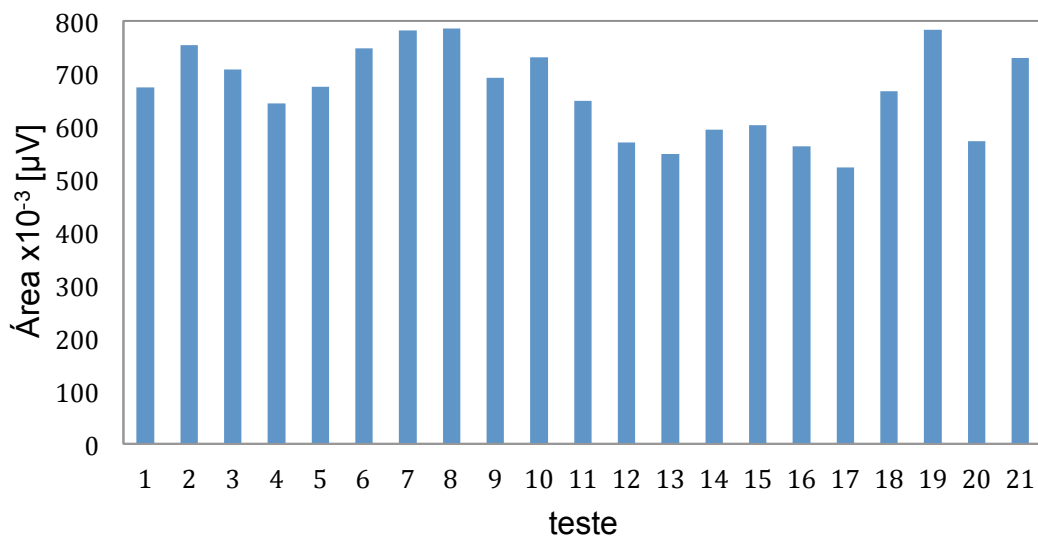


Figura 4.4 - Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tabela 4.1 e detector TCD.



Na sequência, foram calculados a área média e desvio padrão com intervalo de confiança em 95%. (Tab. 4.2), dos resultados apresentados na Tab. 4.1.

Tabela 4.2 - Área média e desvio padrão conforme dados apresentados na Tab. 4.1.

Experimento	Data	Área média x 10 <sup>-6</sup> [μV]		Desvio padrão x 10 <sup>-6</sup>	
		FID	TCD	FID	TCD
1	04/09/2013	334,4019917	691,2717	20,24178069	41,52587
2	05/09/2013	364,9559248	747,63772	18,68938652	38,48279
3	06/09/2013	288,4516941	592,82544	19,08577492	37,93064
4	02/10/2013	300,2920233	639,80938	30,78483868	37,93064

A Fig. 4.5 e a Fig. 4.6 apresentam os gráficos das áreas médias e desvios padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector FID e TCD, respectivamente.

Os valores encontrados no desvio padrão dos experimentos (Tabela 4.2) podem ser considerados altos, entretanto ocorrem devido à injeção manual das amostras no cromatógrafo. Por tratar-se de um equipamento extremamente sensível, a coleta manual no *bag*, transporte da amostra até o GC e a injeção manual no equipamento levam a uma possível variação nos resultados das análises.

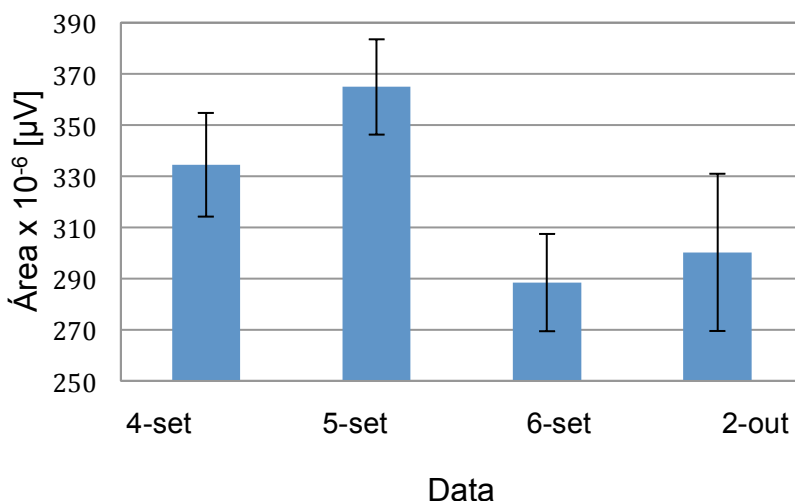


Figura 4.5 - Áreas médias e desvios padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector FID.

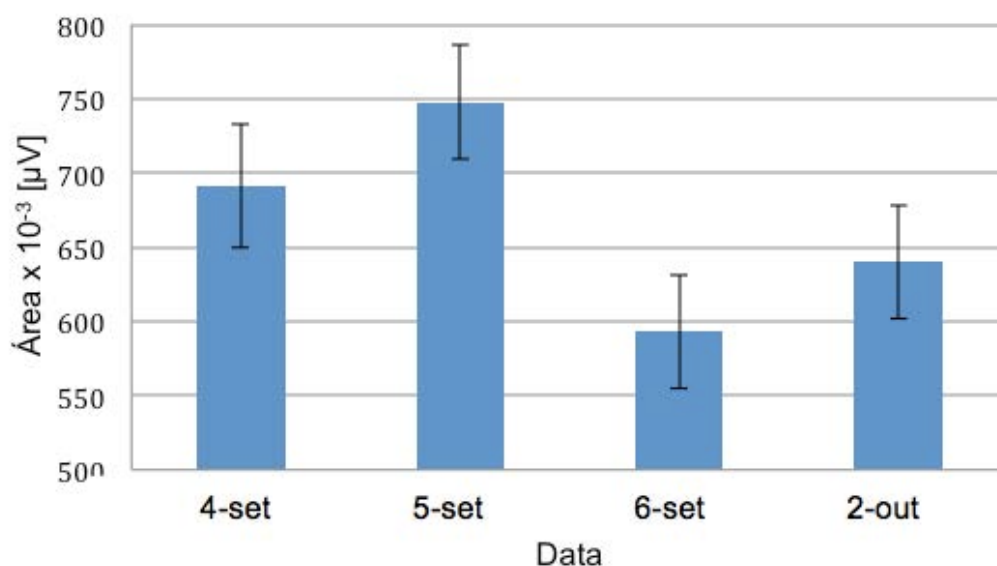


Figura 4.6 - Áreas médias e desvios padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector TCD.

Com base nos dados da Tab. 4.1, foram calculados a média e desvio padrão global dos experimentos (Tab. 4.2).

Tabela 4.2 - Área média e desvio padrão global considerando os dados amostrados na Tab. 4.1.

Valor médio global			
FID		TCD	
Área x 10 <sup>-6</sup> [µV]	320,9904853	Área x 10 <sup>-3</sup> [µV]	666,54910
Desvio padrão x 10 <sup>-6</sup>	37,18887913	Desvio padrão x 10 <sup>-3</sup>	83,47272
Coeficiente de variação: CV(%)	11,58	Coeficiente de variação: CV(%)	12,52

Fundamentando-se nos valores da Tabela 4.2 referentes ao detector FID (que acusa maior sensibilidade para a análise do gás metano), a Fig. 4.7 apresenta a curva analítica para análise de metano no Cromatógrafo GC 2014 FID/TCD, adaptado com coluna Supelco Carboxen 1010 e método 3 (definido no Capítulo III).

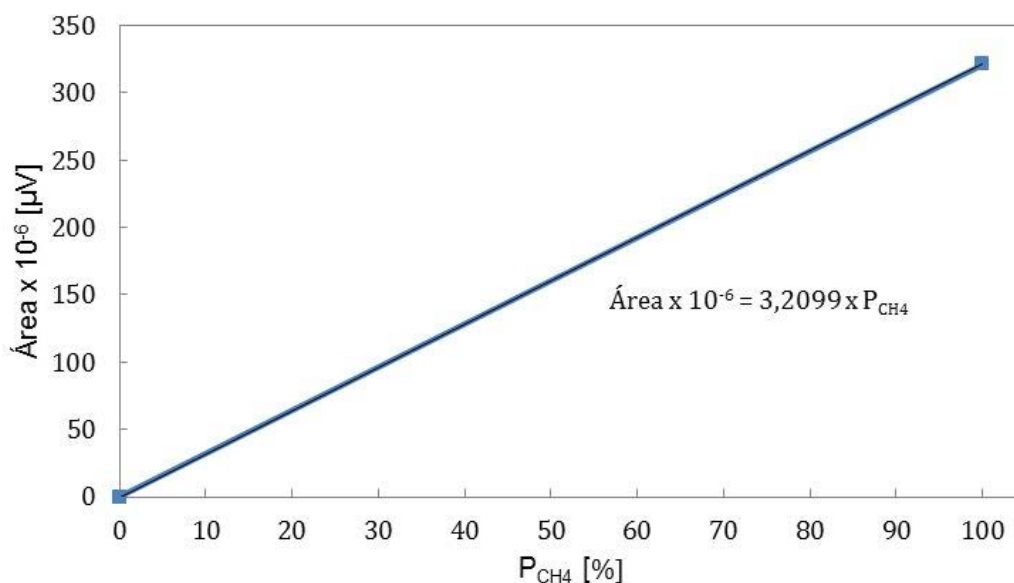


Figura 4.7 - Curva analítica para gás metano: Cromatógrafo GC 2014 FID/TCD, com coluna Supelco Carboxen 1010 e Método 3 definido no Capítulo III.

Para confirmar que a curva apresentada na Fig. 4.7 é realmente adequada ao monitoramento das emissões de metano, foram realizados testes experimentais adicionais considerando diferentes concentrações em volume do gás em questão.

As Tab. 4.3 e Tab. 4.4 apresentam as áreas detectadas pelo sensor FID do Cromatógrafo considerando cilindros com misturas padrão da empresa White Martins contendo 10% e 34% em volume de gás metano.

Tabela 4.3 - Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor FID para cilindro com mistura padrão com 10% de gás metano em volume.

P <sub>CH4</sub> = 10 [%]	
Teste	Área x 10 <sup>-6</sup> [µV]
1	28,99879330
2	26,86140090
3	28,07419760
4	24,23239300
5	26,14428600

Tabela 4.4 - Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor FID para cilindro com mistura padrão com 34% de gás metano em volume.

P <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 34 [%]	
Teste	Área x 10 <sup>-6</sup> [μV]
1	103,00696920
2	88,37714520
3	95,71941130
4	101,07916770
5	87,86742650

A partir das informações anteriores, apresenta-se na Tab. 4.5 uma análise das áreas médias para diferentes concentrações de gás metano monitoradas no Cromatógrafo GC 2014 com sensor FID e com coluna Supelco Carboxen 1010.

Tabela 4.5 - Área média e desvio padrão para diferentes concentrações de gás metano (valor percentual em volume) monitoradas no Cromatógrafo GC 2014 com sensor FID e com coluna Supelco Carboxen 1010.

Percentual em volume de gás metano P <sub>CH<sub>4</sub></sub> [%]	Referência	Área média x 10 <sup>-6</sup> [μV]	Desvio padrão x 10 <sup>-6</sup>
0	Valor pré-definido	0,0	0,0
10	Tabela 4.3	26,8622142	1,834751694
34	Tabela 4.4	95,21002398	7,001797062
100	Tabela 4.3	320,9904853	37,18887913

Considerando os dados da Tab. 4.5, pode-se confirmar na Fig. 4.8 que a curva analítica apresentada na Fig. 4.7 é adequada para quantificar o valor percentual de metano (P<sub>CH<sub>4</sub></sub>) em um dado gás, usando como equipamento de detecção o Cromatógrafo GC 2014 como sensor FID, coluna Supelco Carboxen 1010 e Método 3 (Capítulo III).

A injeção manual da amostra no injetor do cromatógrafo é um procedimento bastante utilizado, mas que exige muita precisão de movimentos do pesquisador e aparece neste estudo como possível fonte de erro, causando aumento do desvio padrão. Neste estudo descarta-se a possibilidade de interferências de outras substâncias ao longo da coluna, visto o rigoroso procedimento de limpeza do equipamento ao fim de cada experimento, onde o fluxo contínuo do gás hidrogênio (usado como fase móvel nesta pesquisa) por aproximados 30min 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 1h15min. 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).

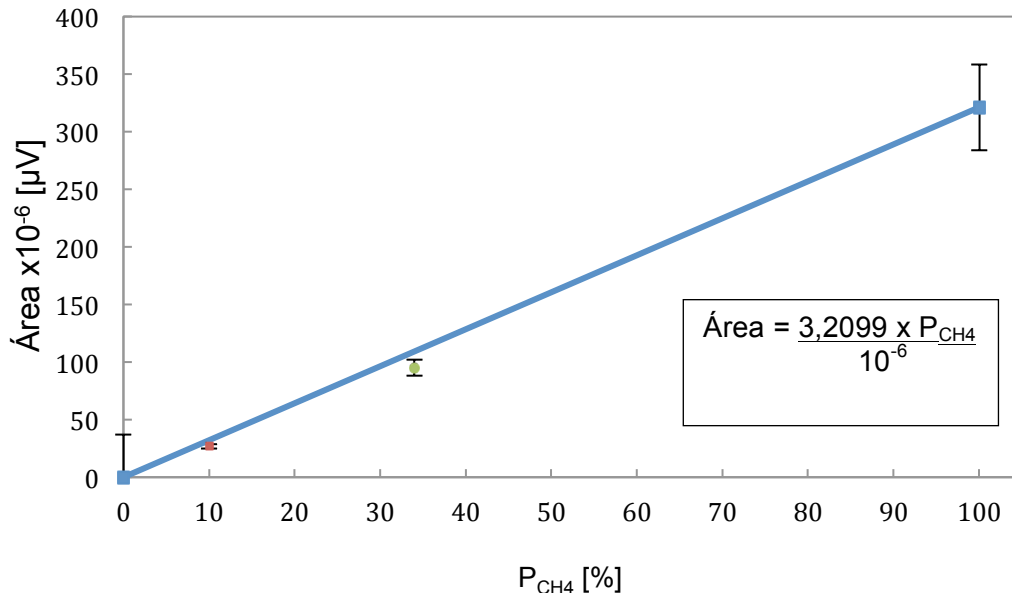


Figura 4.8 - Valores médios com desvio padrão para diferentes concentrações de metano sobre a curva analítica do gás metano.

### 4.3. Produção de carvão vegetal em laboratório

Com o objetivo de reproduzir em laboratório o carvão vegetal com as características do produzido industrialmente, foi utilizada a mesma matéria prima e adaptado o processo produtivo para a escala de produção experimental.

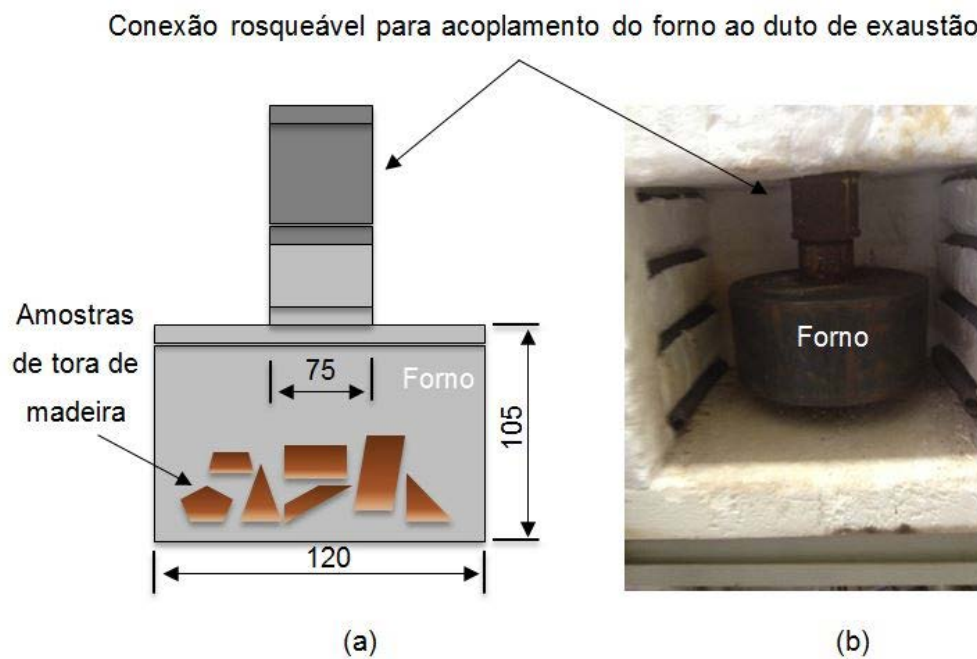
Para o experimento foram selecionadas amostras de madeira do tipo Eucalyptus Urophylla, de uso nas empresas produtoras de carvão vegetal, com teor de umidade entre 9 e 10%, obtidos por secagem prévia em ambiente aberto e posteriormente em estufa, de acordo com o procedimento industrial, onde a pré-secagem ocorre a céu aberto (até atingir teor de umidade de aproximadamente 30%) e a secagem em fornos com baixa temperatura, até atingir o teor de umidade ideal (aproximadamente 10%).

No laboratório, amostras de toras de Eucalyptus Urophylla cedidas por uma empresa produtora de carvão ficaram armazenadas por aproximadamente 4 meses. Após esse período, algumas peças foram pesadas e levadas à estufa a 100°C,

primeiramente por 24h, após esse período, novamente pesadas. Na sequência, retornaram à estufa até que não apresentassem mais perda de massa. A massa de saída apresentou diferença aproximada de 10% em relação à massa inicial de madeira. Dessa forma, constatou-se que a madeira armazenada apresenta teor de umidade de 10%, ideal para a produção do carvão.

As amostras das toras foram cortadas em pedaços compatíveis com a entrada do forno de metal fabricado especificamente para esta pesquisa (Fig. 4.9) com as seguintes características:

- Diâmetro externo do gargalo: 75 mm
- Diâmetro interno do gargalo: 60 mm
- Diâmetro da base: 120 mm
- Altura do gargalo: 110 mm
- Altura da base 105 mm



Figura

4.9 – Forno desenvolvido no laboratório para os experimentos de carbonização: a) Dimensões do forno e b) Forno no interior da mufla. Fonte: Arquivos do LTCM.

As amostras foram selecionadas e separadas em volumes de aproximadamente 300g, pesadas em balança de precisão e devidamente identificadas para serem levadas à carbonização (Fig. 4.10).



Figura 4.10 – Amostras de madeira Eucalyptus Urophylla. Fonte: Arquivos do LTCM.

As amostras de madeira foram devidamente acondicionadas no forno, que por sua vez foi levado à mufla para o processo de carbonização.

#### **4.3.1. Sistema de exaustão do forno**

Nos primeiros experimentos de carbonização, as emissões de gases e condensáveis de forte odor durante o processo, causaram grande desconforto tanto à equipe da pesquisa como aos demais usuários do prédio onde se localiza o laboratório. Diante desse entrave, se fez necessário, antes dos procedimentos experimentais de carbonização, o desenvolvimento de um sistema de exaustão da fumaça de forma que esta não causasse incômodo às pessoas no interior do laboratório nem nas demais salas e prédios próximos. Para tanto, foram adaptados tubos metálicos à saída de gases do forno, que é instalado no interior da mufla durante o ciclo de carbonização, conforme apresentado na Fig. 4.11.

Essa adaptação no sistema de exaustão, que envolveu modificações físicas no laboratório e aquisição de materiais e equipamentos retardou o início da carbonização experimental infringindo o cronograma de atividades, porém permitiu a execução dos experimentos sem desconfortos ou constrangimentos à equipe de pesquisa e aos demais usuários do prédio da Universidade Federal de Uberlândia, onde se localiza o laboratório.



Figura 4.11 – Sistema de exaustão desenvolvido no laboratório. Fonte: Arquivos do LTCM.

#### 4.3.2. Ciclo de temperatura

O processo de pirólise da madeira consiste no seu aquecimento a temperaturas acima de 200°C, que promove alterações em sua estrutura. Durante a carbonização, ocorrem reações químicas e físicas dependentes das variáveis tempo e temperatura. O resultado desse processo é o desprendimento da água, líquidos orgânicos, gases condensáveis e não condensáveis, restando como produto final o carvão vegetal.

No método experimental de carbonização, as variáveis tempo e temperatura devem ser controladas de forma a promover o carvão com características apropriadas para o consumo a que se destina.

As características principais do carvão vegetal são reconhecidas pela chamada análise imediata. Os equipamentos e procedimentos utilizados para a realização da Análise Imediata do carvão vegetal seguem a NBR 8112: 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 cm<sup>3</sup>; 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-se como referência a análise imediata para identificar se um dado lote de carvão vegetal é adequado aos fornos de produção de gusa. O padrão aceitável é baseado em umidade inferior a 8%, teor de cinzas inferior a 2%, materiais voláteis variando de 23% a 25% e carbono fixo superior a 70%.

Neste trabalho, tentou-se produzir em laboratório carvão vegetal de qualidade aceitável para a siderurgia. Nesse sentido, inicialmente, priorizou-se a identificação de níveis de temperatura adequados para a carbonização de madeira. Assim, baseado no trabalho de Oliveira (2009), no qual o autor promoveu a instrumentação e análise térmica de fornos reais do tipo RAC 220 destinados à produção de carvão vegetal, foram definidos os níveis mínimos e máximos de temperatura, bem como o tempo de secagem e pirólise adequados para carbonizar madeira da espécie *Eucalyptus Urophylla*.

Na primeira tentativa, Fig. 4.12, o carvão produzido em laboratório apresentou rendimento gravimétrico de aproximadamente 21%, que é bem aquém ao esperado em um processo produtivo controlado. Oliveira (2009) relata rendimentos gravimétricos obtidos em campo variando de 30% a 40%.

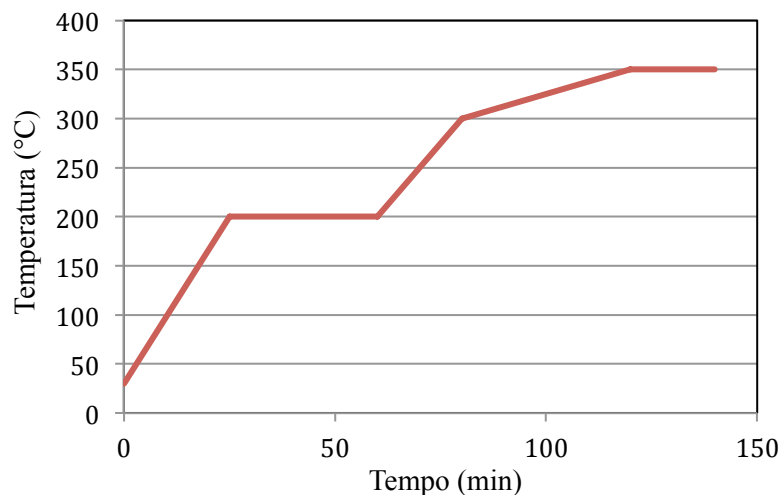


Figura 4.12 – Primeira curva de temperatura ajustada para a produção de carvão vegetal em laboratório.

Percebeu-se então que o aquecimento a 200°C nos primeiros 30min de carbonização (Fig. 4.12) não favorece o processo de coleta de amostras dos

gases, pois não há tempo suficiente para a vaporização da umidade da madeira, causando acúmulo de líquidos no sistema de coleta de gases, prejudicando essa etapa da pesquisa. 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. 4.13).

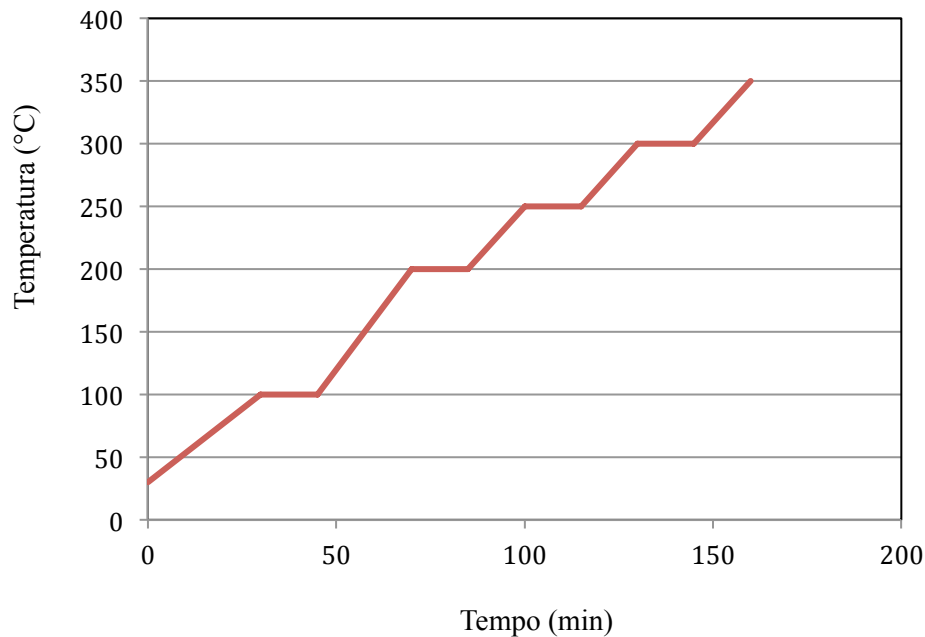


Figura 4.13 – Ajuste na curva de temperatura para carbonização de madeira em laboratório.

Na segunda curva de temperatura, prolongou-se o período de aquecimento a 200°C para 70 min, tempo suficiente para a dispersão dos líquidos oriundos da pirólise. Nesse aspecto obteve-se resultados satisfatório ao coletar amostras dos gases, entretanto a análise imediata do carvão produzido não apontou os resultados esperados, apresentando 3,2 % de teor de cinzas e 29% de materiais voláteis com carbono fixo a 65%. Ainda não atingindo os valores de interesse.

Desenvolveu-se então a terceira curva de temperatura, considerando que carbonizações realizadas com taxas de aquecimento mais lentas apresentam carvão com melhores características físicas (mais adequados para o processo siderúrgico).

A terceira curva de temperatura mostrou-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 4.6 - Comparação entre o carvão produzido na indústria e o carvão produzido em laboratório – análise imediata por microscopia – 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%

Na Fig. 4.14, nota-se que a carbonização ocorre no período de 5h36min, atingindo a temperatura máxima de 417°C com 3h36min. Nesta curva, a temperatura se mantém estável a 417°C por mais 3h, quando começa a decrescer gradativamente de acordo com a temperatura ambiente.

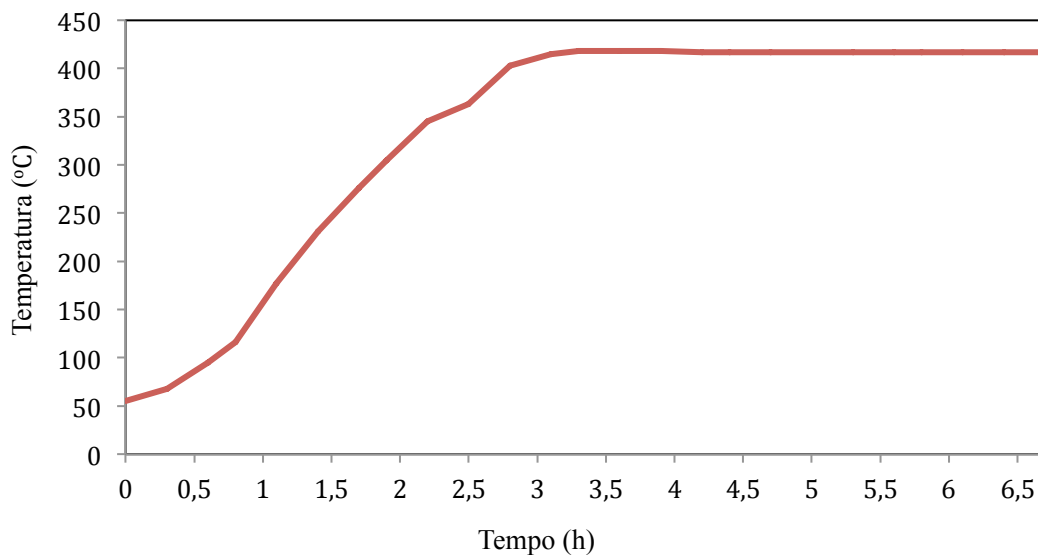


Figura 4.14 - Curva de temperatura adotada para a produção de carvão vegetal em laboratório.

#### 4.4. Análise da emissão de metano na produção de carvão vegetal em laboratório

São aqui apresentados os procedimentos e resultados de dois dos experimentos em ciclo completo, que demonstram a relação direta entre a temperatura de carbonização e a emissão do CH<sub>4</sub> além da concentração desse gás emitido em diferentes fases da curva de temperatura.

Esses resultados, fornecem dados fundamentais para a quantificação do metano emitido na produção do carvão vegetal e apontam para o período exato da emissão, o que é uma informação de grande relevância, visto o alto custo

financeiro e o longo período de tempo que envolve a coleta e análise dos gases nesse tipo de pesquisa.

Os procedimentos adotados estão descritos detalhadamente de forma a fornecer subsídios para pesquisas no tema e/ou desenvolvimento de *baselines* de processos produtivos de carvão vegetal com finalidade de reduções certificadas (Créditos de Carbono).

#### 4.4.1. Processo de carbonização em laboratório

Descreve-se nesta etapa, dois exemplos de experimento-padrão, aqui denominados Experimento 1 e Experimento 2, com os parâmetros monitorados durante todo o ciclo de carbonização da madeira determinando-se o percentual de emissão de CH<sub>4</sub> durante o processo.

A quantidade de madeira enfiada em cada experimento, bem como a quantidade de carvão vegetal produzido e o rendimento gravimétrico são apresentados na Tab. 4.7.

Tabela 4.7 - Carbonização de *Eucalyptus urophylla*.

	Madeira [kg]	Carvão vegetal [kg]	Rendimento gravimétrico [%]
Experimento 1	336,00	98,57	29,33
Experimento 2	293,50	91,07	31,00

Ressalta-se que os ensaios denominados Experimento 1 e Experimento 2 são dois experimentos escolhidos aleatoriamente para representar o procedimento adotado na determinação da metodologia proposta neste trabalho.

A Tab. 4.8 apresenta o percentual de emissão de CH<sub>4</sub> medido em cada um dos experimentos, assim como as áreas dos picos cromatográficos em uma relação de tempo e temperatura.

Tabela 4.8: Parâmetros monitorados em laboratório durante a carbonização de madeira *Eucalyptus Urophylla*.

Tempo [h]	Temperatura [°C]	CH <sub>4</sub>		CH <sub>4</sub>	
		Área [µV] Cromatografia gasosa FID		Percentual de CH <sub>4</sub> CURVA ANALÍTICA: %CH <sub>4</sub> = Área / 3,2099 x 10 <sup>6</sup>	
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 1	Experimento 2
0,0	55	0	0	0,00	0,00
0,3	68	0	0	0,00	0,00
0,6	95	0	0	0,00	0,00
0,8	116	0	0	0,00	0,00
1,1	177	0	0	0,00	0,00
1,4	231	0	0	0,00	0,00
1,7	276	0	0	0,00	0,00
1,9	305	27708	40736	0,01	0,01
2,2	345	107677	165215	0,03	0,05
2,5	363	193394	424465	0,06	0,13
2,8	403	535764	1021307	0,17	0,32
3,1	415	1385730	1975043	0,43	0,62
3,3	418	1760615	2402330	0,55	0,75
3,6	418	1473776	2021480	0,46	0,63
3,9	418	1564732	652573	0,49	0,20
4,2	417	1793126	296658	0,56	0,09
4,4	417	1917928	88543	0,60	0,03
4,7	417	370318	156428	0,12	0,05
5,0	416	370486	0	0,12	0,00
5,3	417	303727	235729	0,09	0,07
5,6	417	277864	0	0,09	0,00
5,8	417	0	0	0,00	0,00
6,1	417	0	0	0,00	0,00
6,4	417	0	0	0,00	0,00
6,7	417	0	0	0,00	0,00

As coletas das amostras dos gases da produção, conforme procedimento já especificado no capítulo anterior, ocorreram em intervalos de aproximadamente 18 min e as análises feitas simultaneamente.

O detalhamento do procedimento adotado na coleta dos gases segue o esquema ilustrado na Fig. 4.15.

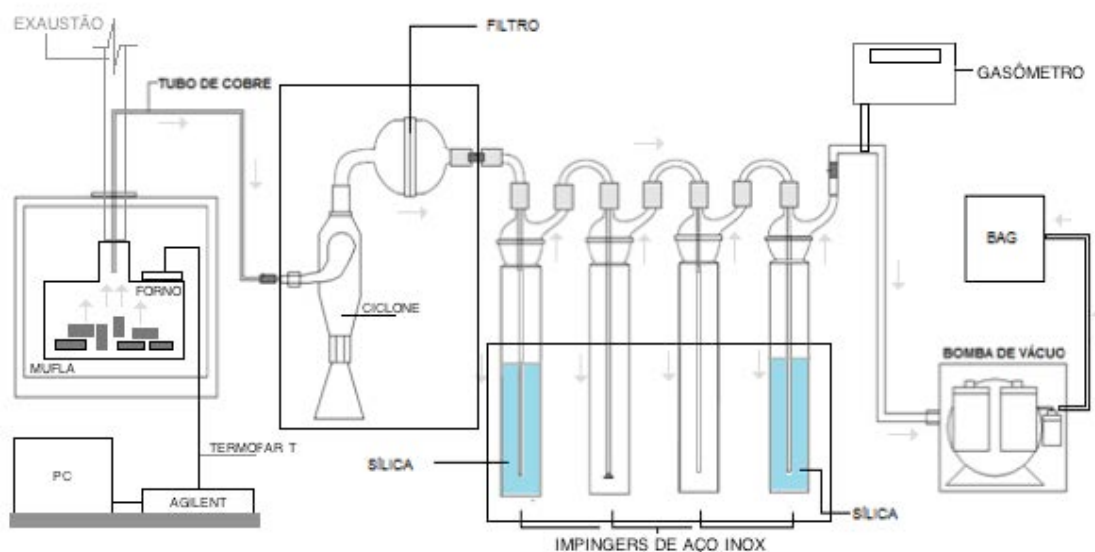


Figura 4.15 - Trem de amostragem - Sistema experimental de coleta de amostra dos gases. Fonte: Arquivos do LTCM.

As amostras de madeira *Eucalyptus Urophylla* foram acomodadas no interior do forno e este levado à mufla já calibrada com a rampa de temperatura descrita na Fig. 5.6. Ao atingir a temperatura de 290°C, deram-se início às coletas de amostras de gases. Nos primeiros experimentos as coletas eram feitas a partir de 200°C, entretanto as análises cromatográficas só acusaram presença de CH<sub>4</sub> nas coletas a partir de 290°C.

A temperatura do forno é monitorada durante todo o ciclo através de um termopar tipo T ligado ao Agilent, que por sua vez está ligado a um PC. Todo o perfil térmico do processo é acompanhado pelo monitor.

Ao ligar a bomba de vácuo, todo o ar é retirado da tubulação do sistema, antes da abertura da válvula de exaustão, fazendo com que somente os gases produzidos na carbonização percorram o trem de amostragem (Fig. 4.15) até a coleta nos *bags*. A disposição do ciclone acoplado a um filtro logo na saída dos gases da chaminé previne a passagem de resíduos sólidos que possam acompanhar a fumaça, assim como resíduos de líquido pirolenhoso e alcatrão. A sílica granulada no interior dos impingers capta a umidade, evitando que resíduos cheguem aos *bags*, o que comprometeria a precisão das análises e a condição dos equipamentos.

Os *bags* de coleta tipo Tedlar são equipados com válvula que permite a coleta das amostras, encaixando-a na tubulação, conforme Fig. 4.16.



Figura 4.16 – Detalhamento do bag de coleta. Fonte: Arquivos do LTCM.

Usando-se uma microsseringa Hamilton de capacidade de 1ml, com agulha de ponta chanfrada, retira-se manualmente 500  $\mu$ l a amostra do bag (Fig. 4.17).



Figura 4.17 – Uso da microsseringa para a retirada da amostra de gases do *bag*. Fonte: Arquivos do LTCM.

A amostra contida na seringa também é inserida no cromatógrafo manualmente, conforme a Fig. 4.18. O processo de injeção manual é bastante utilizado na pesquisa cromatográfica, entretanto exige treinamento e precisão de movimentos do pesquisador, que deve injetar a amostra mantendo a seringa perpendicular ao injetor, a fim de não danificar o equipamento (que é de extrema fragilidade) e/ou comprometer a veracidade da análise. Para tanto, é recomendável que as injeções de amostras no GC sejam operadas por apenas uma pessoa em todo o período da pesquisa.



Figura 4.18 – Injeção manual da amostra no GC. Fonte: Arquivos do LTCM.

Condições como temperatura do ambiente (abaixo de 20°C) onde se localiza o GC e da armazenagem e limpeza da microsseringa também dependem a qualidade dos resultados da análise. Nesta pesquisa, a limpeza da linha (cromatógrafo) foi feita após cada análise, deixando o gás hidrogênio percorrer todo o sistema por, no mínimo, uma hora entre cada injeção, para promover a limpeza e evitar contaminação da coluna.

O cromatograma, gráfico gerado ao final de cada análise, apresenta o pico cuja área (em  $\mu\text{V}$ ) corresponde à quantidade de metano na amostra injetada. Nesta pesquisa observou-se que o metano só foi detectado nas amostras coletadas nas fases de carbonização em que a temperatura se encontrava acima de 290°C.

A Tab. 4.8 evidencia que a emissão de  $\text{CH}_4$  ocorre a partir da temperatura de carbonização aproximada de 300°C e atinge a maior concentração quando a temperatura atinge 418°C, quando na pirólise, ocorrem as reações exotérmicas.

Na Fig. 4.19, verifica-se um gráfico comparativo típico da análise cromatográfica gasosa, referente ao Experimento 1, com a emissão de  $\text{CH}_4$  entre as temperaturas de carbonização de 300 e 350°C, demonstrando a evolução das



emissões nesse período. Nota-se ainda que pelo sensor FID o tempo de retenção de metano é entre 6,9 min e 9,5 min.

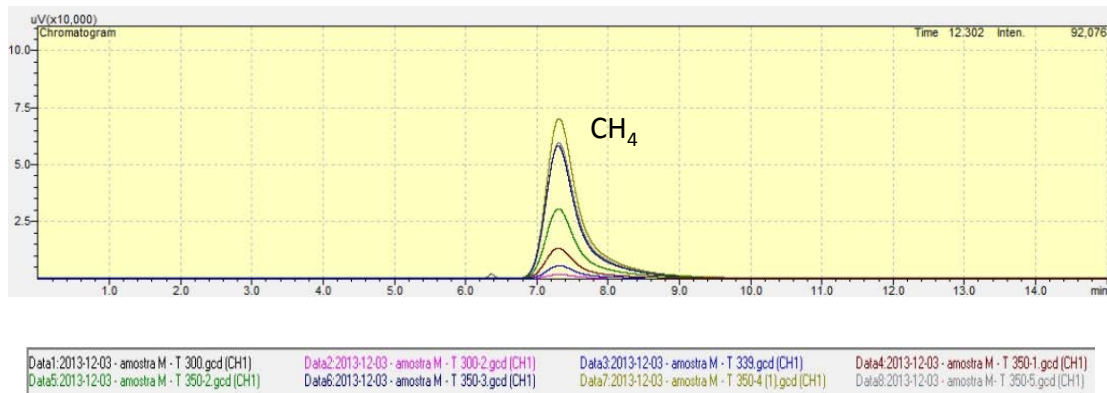


Figura 4.19 – Cromatograma típico – Experimento 1 – Detector FID e temperatura de carbonização entre 300°C e 350°C. Fonte: Arquivos do LTCM.

Por meio da análise cromatográfica e comparando os níveis de emissões dos experimentos 1 e 2 (dispostos na Tabela 4.8), tem-se na Fig. 4.20 o cenário geral das emissões em relação à curva de temperatura adotada.

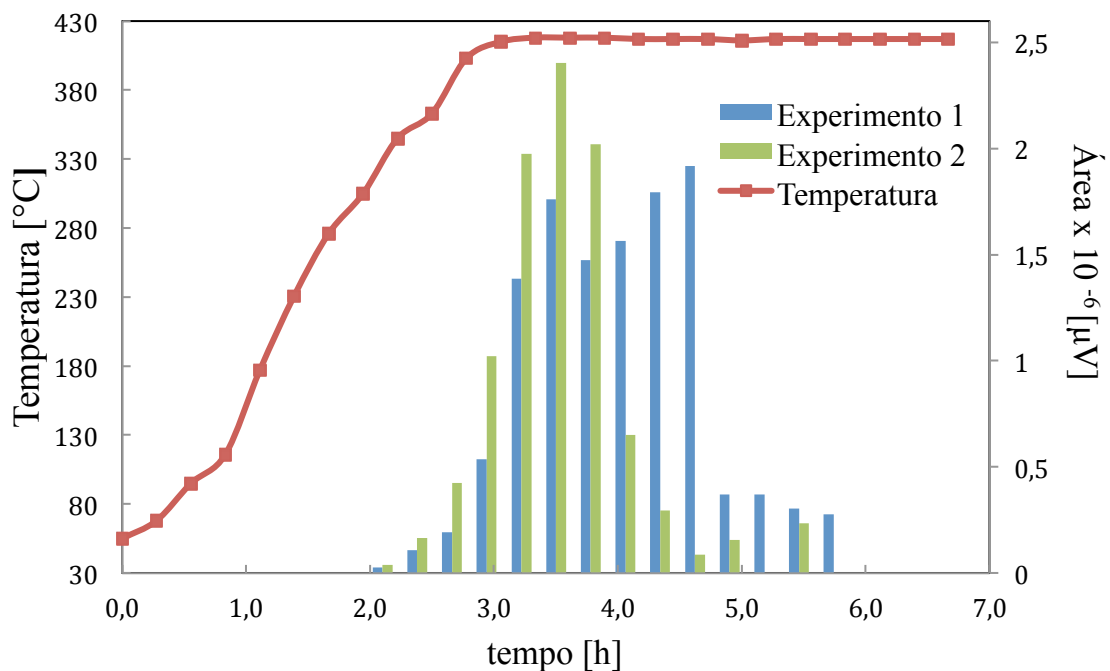


Figura 4.20 - Análise cromatográfica da emissão de metano durante a carbonização de madeira em laboratório.

Com as áreas identificadas pelo Cromatógrafo (Tab. 4.8) e com a curva

analítica apresentada no Capítulo IV, tem-se na Fig 4.21 o percentual de metano em cada etapa do ciclo de carbonização.

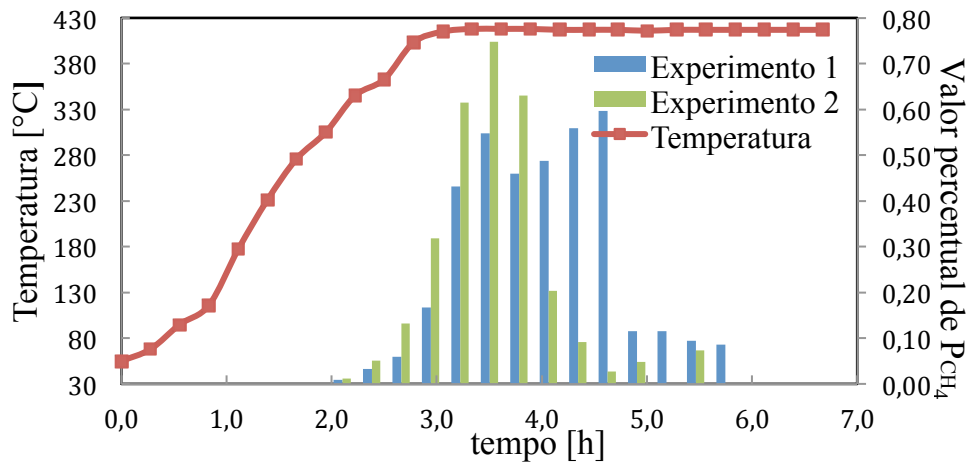


Figura 4.21 – Análise percentual da emissão de metano durante a carbonização de madeira em laboratório.

No gráfico da Fig. 4.21 pode-se observar que apesar de massas semelhantes e mesmo tipo de madeira, os valores das emissões de metano se apresentam diferentes, o que pode ser atribuído a natureza orgânica das amostras. Entretanto é notável que nos dois experimentos os ciclos de emissão de metano se comportam de forma análoga, iniciando ao atingir aquecimento a aproximadamente 200°C, atingindo suas maiores emissões a partir de 330°C e mesmo com a estabilidade da temperatura em 417°C, os valores de emissão vão reduzindo no período compreendido entre 5 e 6h de carbonização.

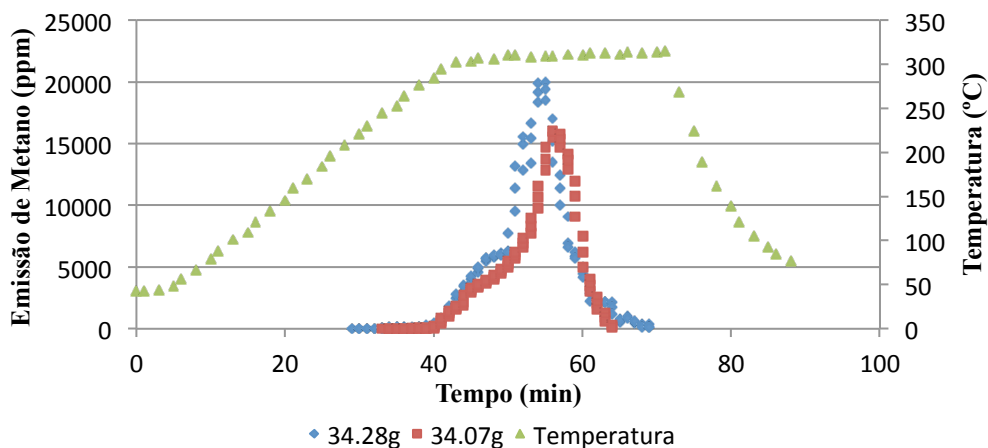


Figura 4.22 - Análise da emissão de metano durante a carbonização de madeira em laboratório. Fonte: Figueira Junior (2011).

Considerando o ciclo de 6h no processo experimental apresentado neste trabalho, pode-se afirmar que no primeiro terço do tempo de carbonização não ocorrem emissões de CH<sub>4</sub>, mas estas atingem seu ápice a partir das 3h do processo (metade do tempo total), entrando em decadência no último sexto do período. Esse comportamento é semelhante ao apresentado em Figueira Junior (2011), cuja pesquisa feita com procedimentos diferentes e com amostras de menor volume apresentou desempenho equivalente quanto ao início das emissões (Fig. 4.22).

Verifica-se no trabalho de Figueira Junior (2011), que os níveis de emissão de metano só são significativos entre 40 e 70 minutos de carbonização. Que leva a afirmação de que para cada tipo de forno e processo de carbonização, existe um período específico para o valor máximo de emissão do CH<sub>4</sub>.

Conhecida a vazão de fumaça no ciclo e o percentual de gás metano apresentando na Fig. 4.22, pode-se quantificar a vazão total de gás metano em cada ciclo.

É importante ressaltar que nos experimentos não foi possível determinar a vazão de fumaça ao longo do ciclo de carbonização. Nesse sentido, apresentam-se na Fig. 4.23 dados simulados para a vazão de fumaça. A figura foi desenvolvida simulando uma maior emissão de fumos nas fases de secagem e início da pirólise da madeira. Durante a pirólise e fim da carbonização as emissões vão reduzindo até cessarem completamente.

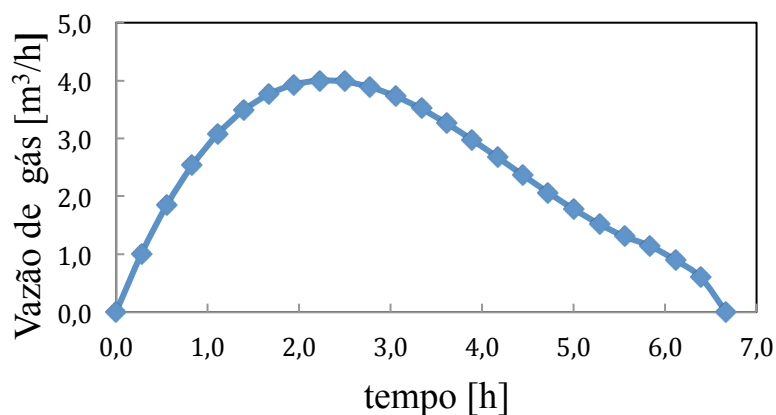


Figura 4.23 – Simulação da emissão de fumos no ciclo de carbonização.

De posse das Fig. 4.21, na qual é apresentado o percentual de gás metano em função do tempo de carbonização, e da Fig. 4.23, na qual é simulada a vazão

de fumos durante o ciclo, pode-se determinar a Tabela 4.9 e conseqüentemente a Fig. 4.24, que representam a vazão simulada de gás metano em função do tempo de carbonização.

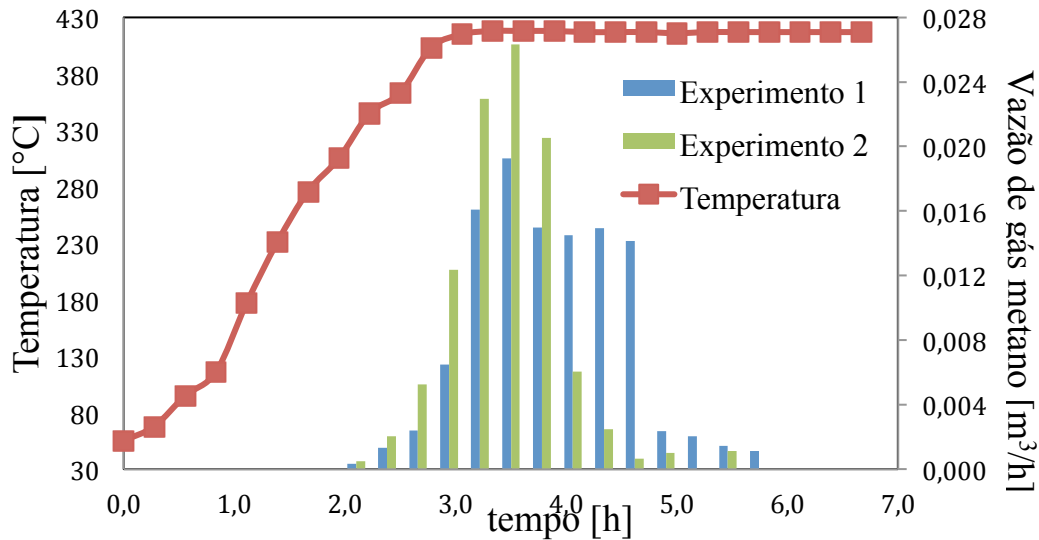


Figura 4.24 - Vazão simulada de gás metano em função do tempo e temperatura de carbonização.

Assim, obtém-se a emissão total de gás metano em cada ciclo, determinando a área sob as curvas dos Experimentos 1 e 2 apresentadas na Fig. 4.24. Neste caso, aplicou-se a regra dos trapézios nos dados simulados relacionados à Tab. 4.9.

A seqüência de comandos a seguir, demonstra o procedimento de cálculo no software comercial MatLab:

```
matriz=load('Tabela 5.3.txt');
x=matriz(:,1);
y1=matriz(:,3);
y2=matriz(:,4);
Area1=trapz(x,y1);
Area2=trapz(x,y2);
```

Assim, obteve-se:

$$\text{Área 1} = 0,0302 \text{ [m}^3\text{]}$$

$$\text{Área 2} = 0,0277 \text{ [m}^3\text{]}$$

Tabela 4.9 - Vazão simulada de gás metano em função do tempo e temperatura de carbonização.

Tempo [h]	Temperatura [°C]	Vazão de metano [m <sup>3</sup> /h]	
		Experimento 1	Experimento 2
0,0	55	0,00	0,00
0,3	68	0,00	0,00
0,6	95	0,00	0,00
0,8	116	0,00	0,00
1,1	177	0,00	0,00
1,4	231	0,00	0,00
1,7	276	0,00	0,00
1,9	305	3,39E-04	4,99E-04
2,2	345	1,34E-03	2,06E-03
2,5	363	2,40E-03	5,27E-03
2,8	403	6,49E-03	1,24E-02
3,1	415	1,61E-02	2,29E-02
3,3	418	1,93E-02	2,63E-02
3,6	418	1,50E-02	2,05E-02
3,9	418	1,45E-02	6,05E-03
4,2	417	1,49E-02	2,47E-03
4,4	417	1,42E-02	6,53E-04
4,7	417	2,38E-03	1,01E-03
5,0	416	2,05E-03	0,00
5,3	417	1,44E-03	1,12E-03
5,6	417	1,13E-03	0,00
5,8	417	0,00	0,00
6,1	417	0,00	0,00
6,4	417	0,00	0,00
6,7	417	0,00	0,00

A vazão total de fumaça pode ser definida repetindo o procedimento anterior para os dados apresentados na Fig. 4.24. Neste caso, aplicando novamente a regra dos trapézios, obteve-se uma vazão total simulada de fumaça igual a 16,475 [m<sup>3</sup>].

Com base em tais dados, conclui-se que de toda a fumaça expelida no Experimento 1, 0,18% equivale a metano. Já para o Experimento 2 foram monitorados 0,17% do mesmo gás. Ressalta-se novamente que tais valores não condizem com a realidade pois a vazão de fumaça no ciclo não foi monitorada.

Embora pareçam resultados com baixos valores, ressalta-se que são

provenientes de experimentos realizados a partir de amostras com massa igual a aproximadamente 300g ou menos de 0,10 m<sup>3</sup> de carvão . Comparados a uma produção real, como por exemplo em uma empresa carvoeira em Jequitinhonha, com capacidade mensal de 381,92m<sup>3</sup> de carvão por forno. Considerando os 66 fornos e a regularidade em que funcionam, a capacidade é 25.207m<sup>3</sup> de carvão por mês e 302.484m<sup>3</sup> por ano. Conhecendo-se a vazão de fumaça nesse processo produtivo, será possível perceber que o volume de metano emitido é bastante relevante.

Este procedimento pode ser um método alternativo às normas AMS-III.K e AM0041 e que também pode ser aplicado em escala real de produção de carvão vegetal para determinar o percentual de gás metano produzido a cada ciclo de carbonização.

As normas AMS-III.K e AM0041 ainda não são definitivas, seus procedimentos ainda estão em estudo, portanto, propostas como esta apresentada neste trabalho, podem contribuir no aprimoramento dessas normas e desenvolvimento de outros protocolos.

Ressalta-se que empresas deste setor normalmente trabalham com grande número de fornos e milhares de toneladas de madeira. Por meio dos procedimentos descritos neste trabalho podem ser definidas metodologias também para recuperar o gás e usá-lo em unidades de cogeração.

# CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES

A metodologia proposta atende às exigências dos protocolos do MDL, o que torna possível sua aplicação na aquisição de certificados de redução de emissão de gases poluentes do meio ambiente.

O presente trabalho não teve como enfoque principal a definição da *baseline* por esta tratar-se apenas de um complemento específico para a aquisição de Créditos de Carbono, para o qual seria necessário o estudo complementar com a repetibilidade de experimentos, aplicando a metodologia proposta em um grande número de corridas de produção de carvão com os mesmos parâmetros experimentais, o que envolveria muito tempo e recursos financeiros não disponíveis em um projeto acadêmico com prazo e recursos limitados. Optou-se por investir os esforços no desenvolvimento da metodologia experimental e sua validação, disponibilizando-a para futuros trabalhos que tenham como objetivo específico a definição da *baseline* de processos produtivos de carvão vegetal.

O Método cromatográfico desenvolvido no trabalho é inédito, oriundo de uma série de experimentos cujos parâmetros atendem ao objetivo específico de determinar a concentração do metano na fumaça da carbonização da madeira de eucalipto, com uso do GC 2014 SHIMADZU, coluna Carboxen 1010 com detecção por FID/TCD.

Os experimentos demonstram que as coletas para análise de metano devem ocorrer a partir dos 290°C, pois somente a partir dessa temperatura na carbonização, as emissões são evidentes. Antes dessa marca aparecem apenas ruídos na análise.

Os maiores índices de concentração de CH<sub>4</sub> aparecem no intervalo que compreende as maiores temperaturas (ao final da carbonização) e decrescem gradual e rapidamente, por variação de tempo (desaparecem em aproximadamente 1h15min), não de temperatura.

A emissão de CH<sub>4</sub> na fumaça pode atingir altos índices de concentração, chegando a 75% dos gases emitidos em temperaturas acima de 400°C, porém as

maiores concentrações podem ocorrer em intervalos que variam entre 30min a 1h20min.

Os valores apresentados neste trabalho, que variam entre 0,17 e 0,18% de metano nas amostras analisadas, reforçam a tese da necessidade de controlar e reaproveitar o grande volume de metano emitido na produção do carvão vegetal no Brasil. Os procedimentos de coleta e análise propostos neste trabalho podem contribuir no aprimoramento das normas do MDL e fundamentar metodologias para controlar e ou recuperar o gás metano emitido para usá-lo em unidades de cogeração.

Sugestões para o desenvolvimento da linha de pesquisa a partir dos resultados apresentados nesta tese:

1. Continuar a avaliação da geração de metano na atividade carvoeira em processos artesanais, a fim de determinar a influência das condições de produção na emissão desse gás.
2. Avaliar a geração de outros gases de efeito estufa no processo de produção do carvão vegetal.
3. Realizar novas pesquisas aplicando a metodologia proposta neste trabalho a equipamentos com injeção automática, melhorando as condições ergonômicas de coleta e análise dos gases, aumentando a precisão de resultados.
4. Realizar novos ensaios de armazenagem de GEE, avaliando o comportamento dos diferentes gases em diferentes condições de armazenagem.
5. Estudos que possibilitem desenvolver as *baselines* dos diferentes processos produtivos do carvão vegetal, a fim de viabilizar a certificação do controle de emissões.
6. Estudos que viabilizem o cálculo do valor energético e recuperação do gás metano emitido para usá-lo em unidades de cogeração de energia.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEMC- Associação Brasileira das Empresas do Mercado de Carbono. **Boletim Informativo 2011**. Disponível em [http://www.abemc.com/br2/boletins/edicao\\_5/](http://www.abemc.com/br2/boletins/edicao_5/) acesso em 25/05/2011.

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

AGOSTINETTO, Dirceu, Nilson Gilberto Fleck, Mauro Antonio Rizzardi, Alvadi Antonio Balbinot Jr. **Potencial de Emissão de Metano em Lavouras de Arroz Irrigado**. Ciência Rural, Santa Maria, v.32, n.6, p.1073-1081, 2002.

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 14 de março 2010.

AM0041: "Mitigation of Methane Emissions in the Wood Carbonization Activity for Charcoal Production"  
Protocolo disponível em <http://cdm.unfccc.int>. Acesso em 14 de março 2010.

ANDRADE, A.M. **Efeitos da Fertilização Mineral e da Calagem na Produção e na Qualidade da Madeira e do Carvão de Eucalipto**. 1993. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

ANDRADE, A.M.; CARVALHO, L.M. **Potencialidades Energéticas de Oito Espécies Florestais do Estado do Rio de Janeiro**. Floresta e Ambiente, v.5, n.1, p. 24-42, 1998.

AUGUSTO, F. **Cromatografia a Gás: Curso em Diapositivos**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, São Paulo, 2000. Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA). Disponível em [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com) Acesso em 30/06/2012.

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.

BUENO, I. C. **Potencial de Emissão de Metano Entérico pelos Ruminantes: Comparativo entre Espécies Animais e Estratégias de Mitigação de Metano**. BV-CDI FAPESP . Sao Paulo, 2011.

BRASIL,Portal. Créditos de Carbono,2010. Disponível em <http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/climas/credito-carbono>. Acessado em jul/2012.

BRITO, J. O. **Princípios de Produção e Utilização de Carvão Vegetal de Madeira. Documentos Florestais**, Piracicaba, SP, Maio, 1990. 19p.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. Unicamp. p. 17-18; 204-105. Campinas, 2007.

COLOMBO, S. F. O. C., PIMENTA, A. S., HATAKEYAMA, K.. **Produção de Carvão Vegetal em Fornos Cilíndricos Verticais: Um Modelo Sustentável**. XIII Simpósio de Engenharia de Produção, Bauru, SP, Novembro, 2006.

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.

COSTA, M. A.; SILVA, P. S. C.; VALLE, P. W. P. A. (Coord.). **Bioenergia: Cadeia Produtiva e Co-Produtos em Minas Gerais**. Belo Horizonte: Pró-Cittá/SECTES, 2009.

DEL GRANDE, M. **Cromatografia Gasosa, Curso de Aplicação**. Sinc de Brasil. 2010. Disponível em <http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/1%B0%20Minicurso%20rodu%E7%E3o%20e%20Qualidade%20de%20Biodiesel/cromatografiagasosa.pdf>. Acessado em março 2012.

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

EMBRAPA, **Emissão de Metano em Sistemas de Produção de Arroz Irrigado**. disponível em <http://www.cnpma.embrapa.br/projetos> acessado em 11/05/2011.

FIESP, Portal. Disponível em <http://www.fiesp.com.br/ambiente/perguntas/clima.aspx#topo>. Acessado em setembro 2012.

FIGUEIRA JR, E.; Zaiden, A. R.;Oliveira, R. M.; Borges, V. L.;Carvalho, S. R. **Methane Emission During Charcoal Production: Preliminar Analysis**. Anais do 21 Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal, Brasil, 2011.

FRANCO, N. M. **Mudanças climáticas e oportunidades de negócio para pequenas empresas** -- Brasília : SEBRAE, 2008. Disponível em [http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/B4E3790E4E456B7E832574400062FA64/\\$File/NT00037916.pdf](http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/B4E3790E4E456B7E832574400062FA64/$File/NT00037916.pdf). Acesso em jul/2012.

GOMEZ, E.O. **Tecnologia de Pirólise no Contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis. Uma Visão Perspectiva**. Disponível em <http://146.164.33.61/termo/seminarios09/Biomassa/pirolise.PDF>. Acessado em 22/03/2011.

GOULART, D. S., **Aplicações das técnicas de cromatografia no diagnóstico toxicológico**. Seminário de Doutorado. Universidade Federal de Goiás. 2012.

IPCC/ONU, QUARTO RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO DO PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA CLIMÁTICA,2007. MITIGAÇÃO E MUDANÇAS CLIMÁTICAS. Disponível em <http://www.ecolatina.com.br/pdf/relatorio-IPCC-3.pdf>. Acessado em setembro 2012.

IWASAKI . **Aproveitamento do Metano do Lixo para Produção de Energia Elétrica e Cota de Carbono**. 2009. Revista eletrônica. Disponível em <http://sistemas.ib.unicamp.br/be310/include/getdoc>.

LIMA, I. B., **Emissão de Metano por Reservatórios Hidrelétricos Amazônicos Através de Leis de Potência**. Tese de Doutorado . USP. São Paulo 2002.

MAGALHÃES, M.N., LIMA, A.C.P. **Noções de Probabilidade e Estatística**. EdUSP. São Paulo. 2007.

MARANI, L. **Estudo da Emissão de Metano no Pantanal Sul-Matogrossense**. 2007. 110f. Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.

MELEIRO, C. H. A., GONÇALVES, L. A., **Teores de Ácidos Graxos *Trans* e Gorduras Hidrogenadas Comerciais Brasileiras**. Revista da Universidade Rural. Série Ciências Exatas e da Terra. Vol. 24 nº 1-2, p. 75-81, 2005.

MENDES, M.G.; GOMES, P.A.; ALMEIDA, M.R. 1982. **Propriedades do Carvão Vegetal**. In: CETEC. Produção e Utilização de Carvão Vegetal. Belo Horizonte. P.75-89 (SPT-008).

MODOLO, J. S. **Quantificação de Estigmatadienos em Azeite de Oliva (*Olea europea L.*) por Cromatografia em Fase Gasosa**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP. 2007.

GONÇALO, A. N, **Estudo da eficiência de novos aditivos na gasolina através da cromatografia gasosa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.

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, P.P.A., **Emissão de Gases nas Atividades Pecuárias**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA . Foz do Iguaçu, PR . 2011.

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.

MULINA, B. H. O; Carvalho, S; Oliveira, R. **Development of a supervisory system to measure the temperature inside charcoal kilns.** Anais do COBEM, 2009. Gramado, RS.

PEIXE, T. NASCIMENTO, E. S., ROSA, H. V., **Determinação de Fenol Urinário por Cromatografia em Fase Gasosa em Trabalhadores que Utilizam Resinas Fenólicas em Fundições.** Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 42, n.2, 2006.

PINHEIRO, P.C.C. **A Produção de Carvão Vegetal: Teoria e Prática.** Elmo Viana, Maria Emília Antunes de Rezende, Paulo César da Costa Pinheiro, Ronaldo Santos Sampaio. 1ª. ed. Belo Horizonte: Edição do Autor, 2006.

PRADO, M. A. C., MENTENEGRO, C. M., SILVA, J. F., **Estudo da Variação da Concentração de Metano no Biogás Produzido a Partir de Águas Residuárias do Café.** Ciências Agrotécnicas, v. 34, n2, p. 475-484. Lavras, 2010.

QUADROS, L. Q. **Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas.** Ministério da Ciência E Tecnologia.

Disponível em: <http://www.vitalflora.org.br/carvao.htm>>. Acessado em 25 de maio de 2010.

REIS, T. M. **Emissões de Gases de Efeito Estufa no Sistema Interligado Nacional. Metodologia para Definição de Linha de Base.** Dissertação de Mestrado, Universidade Salvador, UNIFACS. Salvador, Bahia. 2002.

RELATÓRIO Nº BRASIL-VAL/05477/2009-Spl. **PROJETO DE CARBONIZAÇÃO ENERGIA VERDE** - Mitigação da Emissão de Metano na Produção de Carvão Vegetal do Grupo Queiroz Galvão – Maranhão Brasil.

REZENDE, M.E. **Tecnologias para Produção de Carvão Vegetal.** SEMINÁRIO INTERNO CAF, BIOCARBO. Itabirito, MG, 2007.

REZENDE, M. E. et al, RELATÓRIO FINAL - **APURAÇÃO DO RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO NA LINHA DE BASE**. Empresa META, Itabirito, MG, 2011.

Disponível em

[http://www.vmtubes.com.br/vmbinternet/filesmng.nsf/26E414CFAE34AF81832579E40043CFCD/\\$File/EPddCB\\_SUB\\_120410\\_Carbonizacao\\_DCP\\_Versao01.pdf](http://www.vmtubes.com.br/vmbinternet/filesmng.nsf/26E414CFAE34AF81832579E40043CFCD/$File/EPddCB_SUB_120410_Carbonizacao_DCP_Versao01.pdf).

Acesso em jun/2012.

ROCHA A,C, J.M. M. P. & L.A.B. C.. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004. Disponível em

[http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso\\_cyted/files/pdf/](http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/).

Acessado em 22/03/2011.

SABIN G. P., PRESTES O. D., MARTINS M. L., ADAIME M. B. e ZANELLA R. **Aumento da Resposta Analítica por Meio da Otimização do Sistema de Injeção sem Divisão de Fluxo em Cromatografia Gasosa Empregando a Lei dos Gases Ideais**. Química Nova, Vol. 34, No. 3, 414-418, 2011.

SAMPAIO, R., MELLO M. G. (org.). **Biomassa: Energia Dos Trópicos Em Minas Gerais** – Belo Horizonte: LabMídia, 2001, pg. 164.

SANTESTEVAN, V. A., **Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SHUTTERSTOCK, **O Que é Efeito Estufa**. (2010)

Disponível em <http://sustentabilidade.allianz.com.br/clima/ciencia/?126/aquecimento-global-efeito-estufa>. Acessado em agosto 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J; NIEMAN, T.. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p

SOUZA, R. C. R.; SANTOS, E. C. S. **Estudo de Viabilidade da Substituição do Óleo Diesel por Óleo Vegetal nos Sistemas Elétricos Isolados da Amazônia, a**

**Luz dos Créditos de Carbono.** Anais Do Snptee .Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica . Uberlândia - Minas Gerais. 2003.

SPRENGER, H. E., **Viabilidade do Uso de Biogás de ETE para Alimentação de Células A Combustível de Ácido Fosfórico**". Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Engenharia do Paraná. Paraná, 2009.

SUPELCO, GC COLUMN SELECTION GUIDE: ACHIEVE OPTIMAL METHOD PERFORMANCE, Relatório Técnico, 2012. Disponível online em:  
[http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General\\_Information/t407133.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General_Information/t407133.pdf)

VALENTE , A. L. P.; RIEDO, C. R. F. **Análise Quantitativa por Cromatografia.** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003. Disponível em [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com), acesso em 03/07/2012.

WENZL, H. F. **THE Chemical Tecnology of Wood.** New York: Academic Press, 1970. 692 p.

YACOB, S, HASSAN M., **Baseline Study of Methane Emission from Open Digesting Tanks of Palm Oil Mill Effluent Treatment.** Chemosphere 59. Elsevier 2005. Disponível em  
[http://www.lsse.kyutech.ac.jp/~malaysia/pdf/baseline\\_open\\_tank.pdf](http://www.lsse.kyutech.ac.jp/~malaysia/pdf/baseline_open_tank.pdf)

YANG, H et al. **Characteristics of Hemicellulose , Cellulose and Lignin Pyrolysis.** FUEL. Amsterdam, n.86, p1781-1788, 2007.