

ROGÉRIO LIMA MOTA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE TÉRMICA, CROMATOGRÁFICA E
ENERGÉTICA DO BIOGÁS PROVENIENTE DA
PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM
LABORATÓRIO**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

2014

ROGÉRIO LIMA MOTA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE TÉRMICA, CROMATOGRÁFICA E
ENERGÉTICA DO BIOGÁS PROVENIENTE DA
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 Mecânica dos Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho
Coorientador: Prof. Dr. João Pereira Gomes (UTL)

UBERLÂNDIA – MG

2014

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

O48a
2014

Oliveira, Rogério Lima Mota de, 1983-
Análise térmica, cromatográfica e energética do biogás proveniente
da produção de carvão vegetal em laboratório / Rogério Lima Mota de
Oliveira. - 2014.
174 f. : il.

Orientador: Solidônio Rodrigues de Carvalho.

Coorientador: João Pereira Gomes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Biogás - Teses. 3. Madeira -
Carbonização - Teses. 4. Cromatografia - Teses. I. Carvalho, Solidônio
Rodrigues de, 1978- II. Gomes, João Pereira. III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
IV. Título.

CDU: 621

AGRADECIMENTOS

Agradeço o Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Professor Solidônio Rodrigues de Carvalho pela orientação, companheirismo e principalmente pela paciência.

Ao Professor João Gomes da Universidade Técnica de Lisboa pela coorientação e por me receber em seu laboratório no período de intercâmbio.

Aos colegas do LTCM, em especial Lívia Barbosa, Ivana Maia e Danilo Campiom que contribuíram de forma direta.

Por fim agradeço a FAPEMIG, CAPES e CNPq por fomentar o trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – Introdução	01
CAPÍTULO II – Revisão bibliográfica	08
CAPÍTULO III – Montagem experimental	36
3.1 – Montagens da bancada do sistema de produção de carvão vegetal	39
3.2 – Montagens do sistema de coleta do Biogás	47
CAPÍTULO IV – Calibração do cromatógrafo e procedimentos de coleta do biogás	51
4.1 – Procedimentos para as Calibrações do Cromatógrafo	53
4.1.1 – Ajuste dos parâmetros: definição do Método Cromatográfico Padrão	53
4.1.2 – Identificação dos componentes do biogás de acordo com o tempo de retenção	56
4.1.3 – Procedimentos metodológicos para o ajuste das equações analíticas referentes à calibração: Metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2)	59
4.2 – Influências do tempo de armazenagem do gás em bags Tedlar e ajuste das equações analíticas cromatográficas para três componentes presentes no biogás	69

4.2.1 – Metano	69
4.2.2 – Monóxido de carbono	79
4.2.3 – Dióxido de carbono.....	87
CAPÍTULO V – Construção de uma curva de aquecimento para o processo de carbonização da madeira em escala laboratorial	94
CAPÍTULO VI – Análise cromatográfica e quantificação volumétrica do biogás	108
6.1 – Análises Cromatográficas do Biogás para Diferentes Níveis de Temperatura....	114
6.2 – Correlações: Análises Cromatográficas do Biogás x Vazão de fumaça.....	127
6.3 – Análise da energia e da potência contida no biogás em escala laboratorial	138
CAPÍTULO VII – Conclusões	141
7.1 – Trabalhos Futuros	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
APÊNDICE A – Cálculos das Áreas	161
APÊNDICE B – Valores das Concentrações Volumétricas nas Análises Cromatográficas	162

OLIVEIRA, R. L. M. **Análise térmica, cromatográfica e energética do biogás proveniente da produção de carvão vegetal em laboratório.** Tese (doutorado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. Brasil. 2014.

RESUMO

O processo de carbonização da madeira libera uma grande quantidade de resíduos gasosos não condensáveis. Na constituição deste resíduo, também chamado de biogás, destacam-se três componentes: metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), elementos responsáveis na aceleração do efeito estufa. O biogás, geralmente é descartado sem que haja algum tipo de aproveitamento. Essa pode ser uma alternativa importante para ganhos financeiros quando este é reinserido no processo ou até mesmo utilizado como combustível. Além disso, quando queimado, reduz significativamente os impactos ambientais causados. Neste estudo desenvolvida uma equação analítica referente a calibração cromatográfica. Foi desenvolvida uma curva de aquecimento capaz de reproduzir o processo de carbonização da madeira industrial em laboratório. Foi realizada uma análise da vazão e cromatográfica do biogás resultante do processo de carbonização da madeira, identificando e mensurando em escala laboratorial dois de seus principais componentes metano (CH_4) (1% do volume total) e monóxido de carbono (CO) (4% do volume total). Por fim, o estudo mostrou a quantidade de energia descartada à atmosfera pode ser superior a 16 GJ e com isso apresenta uma contribuição para vertentes sustentáveis do setor carvoeiro, proporcionando a redução dos impactos ambientais e consequentemente, possíveis ganhos econômicos às empresas envolvidas.

Palavras-chave: Temperatura; Biogás; Carbonização da Madeira; Cromatografia Gasosa, Vazão.

OLIVEIRA, R. L. M. **Thermal, chromatographic and energetic analysis of biogas proper for laboratorial charcoal production.** PhD Thesis. Federal University of Uberlandia. Uberlandia, MG. Brazil. 2014.

ABSTRACT

Wood carbonization process releases a large amount of non-condensable gaseous waste. In its composition, also called as biogas, three components can be highlighted: methane (CH_4), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO_2), these are the elements responsible for accelerating of the greenhouse effect. Biogas is usually discarded without having any kind of recycling. That can be an important alternative for financial gain when it is reinserted into the process or even used as a fuel. Moreover, when burned, it can reduce significantly the environmental impacts. An analytic equation of chromatographic calibration was developed in this study. Also a heating curve was created capable to reproduce a carbonization process of industrial wood in laboratorial conditions. Flow and chromatographic analysis of biogas resulted from wood carbonization process were performed, pointing and measuring in laboratorial scale two of its main components: methane (CH_4) (1% of the total volume) and carbon monoxide (CO) (4% of the total volume). Finally, the study demonstrated that a quantity of energy discarded to the atmosphere can be higher than 16 GJ, presenting a contribution to an ecological view for the coal sector, providing the reduction of environmental impacts and hence economic benefits to the companies involved.

Keywords: Temperature, Wood Carbonization; Gas Chromatography; Biogas; Flow.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Estudos mostram que a demanda projetada de energia no mundo aumentará 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) por ano, de acordo com o cenário base traçado pelo Instituto Internacional de Economia (MUSSA, 2003).

Grande parte da madeira extraída no país é diretamente queimada ou transformada em carvão vegetal para fins energéticos. A proporção de lenha utilizada para a fabricação de carvão pode ser estimada como sendo em torno de 35% ou seja, cerca de 53 milhões de toneladas de madeira por ano (MME, 2014).

O carvão vegetal nos países em desenvolvimento é usado principalmente como combustíveis domésticos, para cozinhar e calefação, mas é também um importante combustível industrial. Grandes quantidades se empregam em fundição e forjarias. Também em extração e refinamento de metais, especialmente de ferro, e em outras numerosas aplicações metalúrgicas e químicas. Para os países em desenvolvimento, abundantemente dotados de florestas, a exportação de carvão vegetal pode ser uma indústria proveitosa.

O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética. Isso se explica por alguns privilégios da natureza, como uma bacia hidrográfica contando com vários rios de planalto, fundamental a produção de eletricidade, e o fato de ser o maior país tropical do mundo, um diferencial

positivo para a produção de energia de biomassa (OLIVEIRA JÚNIOR; FARINAS E MARINO, 2008).

A produção do carvão vegetal é muito discutida e apresenta inúmeros fatores contrários à sua produção, sendo o carvão vegetal ainda atrelado ao desmatamento de florestas nativas, às baixas condições de trabalho e muitas vezes associado ao trabalho escravo.

Atualmente, a atividade de produção de madeira de florestas plantadas concentra-se nas Regiões Sudeste e Sul e a Região Norte destaca-se pelo extrativismo vegetal. O valor da produção primária florestal no país, em 2006, houve um aumento de 6,8%. Deste total, 66,0% foram provenientes da silvicultura (exploração de florestas plantadas). Já o extrativismo do carvão vegetal caiu 14,2%, e a lenha 8,7% revertendo a tendência de crescimento desde 1998. (IBGE, 2012). Esta tendência vem se mantendo devido à fiscalização e à crescente oferta de carvão e lenha provenientes de florestas plantadas.

A produção de carvão vegetal em 2012 atingiu 5,1 milhões de toneladas, já a silvicultura, 56,7 milhões de m³. Ambas tiveram um aumento, sendo a produção de carvão vegetal, 23,5%, enquanto a de lenha proveniente da silvicultura cresceu 9,7% em relação a 2011 (IBGE, 2012).

No Brasil, o carvão vegetal ainda continua sendo utilizado de forma sistemática. Ele está longe de ser o combustível de maior emprego no país, mas mesmo assim sua utilização é bastante alta quando comparados aos países considerados de primeiro mundo.

No Brasil, o setor onde se mais se emprega o carvão vegetal é no ramo siderúrgico, no qual sua principal utilização é funcionar como termo-redutor, na produção do aço, fornecendo tanto energia para o processo, quanto participa de forma direta na redução do óxido de ferro.

Apesar da evolução das siderurgias e o aumento do consumo energético industrial, empresas produtoras de carvão vegetal, em sua grande maioria ainda continuam a usar tecnologias ultrapassadas e de baixa eficiência, apesar de nos últimos anos, tecnologias terem sido desenvolvidas. Na maioria dos casos, empresas do setor continuam a investir em novos tipos de fornos de alvenaria que permitem um maior forno de madeira, mas não combatem a eficiência da carbonização e tampouco apresentam rendimentos satisfatórios.

Além disso, na maioria dos casos ainda existem poucas tecnologias quanto à reutilização dos subprodutos resultantes do processo, tornando o processo de forma sustentável e consequentemente gerando menores impactos ambientais.

Nas siderurgias é comum a reutilização de gases resultantes dos processos de coqueificação, produção de ferro-ligas e aço em diversos setores, tais como fornos de tratamento térmico caldeiras entre outros. Muitas vezes estes gases são estocados em gasômetros para que possam futuramente ser empregados como fonte energética. Sendo assim, é importante conhecer o potencial energético dos gases de pirólise lenta, para que através deste possa cogerar energia.

O aproveitamento ótimo dessas energias derivadas do carvão vegetal, tais como gases e/ou vapores combustíveis, resume numa estratégia energética para as empresas do setor carvoeiro. Daí surge medidas para alcançar o melhor modelo energético.

Para a fabricação de ferro-ligas, o carvão é um insumo imprescindível, sendo este, o responsável pelo fornecimento de parte da energia necessária ao processo, além de atuar como redutor, retirando átomos de oxigênio do minério de ferro.

No Brasil, uso do carvão mineral em siderurgias é predominante. Portanto o uso do carvão vegetal vem crescendo. Em 2012, o setor de ferro-gusa e aço foi responsável pelo consumo de cerca de 70% de todo o carvão vegetal disponível no país (MME, 2014). E este consumo tende a aumentar, sendo que no ano anterior, o setor industrial, principal responsável pelo uso do carvão vegetal, aumentou o seu consumo energético em 13%. (MME, 2014).

Também, o INSTITUTO AÇO BRASIL (2014) mostrou que a produção brasileira de aço bruto vem aumentando. Em maio de 2014, a quantidade produzida foi cerca de 14 milhões de toneladas contra 8,6 milhões de toneladas produzidas em maio de 2009. O resultado foi 38% maior do que o registrado no ano de 2009 para o mesmo período. Já para o ferro-gusa, foram produzidas em maio de 2014, 10,5 milhões de toneladas sendo que no mesmo mês de 2009 este número foi de 8,1 milhões de toneladas. Para este produto houve um aumento de quase 23% quando comparado.

Com estes dados, empresas do setor de carvão vegetal, visando atender o mercado, buscam soluções para um aumento em suas produções através de novas tecnologias. Como na maioria dos casos, com o carvão vegetal não é diferente, o aumento de sua produção

influencia em uma maior degradação ambiental por meio de seus subprodutos, resultantes da carbonização da madeira. Estes impactos estão associados principalmente quanto à descarga de fumaças na atmosfera e resíduos condensáveis (tais como alcatrão, extratos pirolenhosos e outros) descartados ao solo ou em rios sem que haja algum tipo tratamento.

Geralmente, os subprodutos não são aproveitados, entretanto, alguns estudos apontam a viabilidade do recolhimento destes materiais e suas aplicações. GLASS (2004) mostrou como é possível coletar e utilizar os extratos pirolenhosos em dois tipos de processo, agrícolas e pecuários. No primeiro, pode ser utilizado como fertilizantes. Já no segundo, quando adicionado à ração, proporciona uma melhora significativa na flora intestinal do animal.

Quanto à fumaça resultante do carvoejamento, GLASS (2004) mostrou que existem propostas para a implantação de filtros que minimizam as fumaças. Portanto, em outros estudos é visto que as estas fumaças, possuem alto potencial energético, (REED e DAS, 1988) e (SILVA, SOBRINHO e SAIKI, 2004) e podem ser utilizadas na geração de energia elétrica.

É importante ressaltar que a exploração da floresta energética não se limita à produção de carvão vegetal. Deve ser explorado todo o potencial da biomassa, inclusive para cogeração de energia. SIQUEIRA (2011) defende que o carvão, além de ser a fonte energética indispensável para os altos-fornos, gera várias energias derivadas, que precisam ter máximo aproveitamento, que chegam a representar mais de 40% do seu conteúdo energético.

No âmbito mundial, o Brasil é considerado o maior produtor de carvão vegetal. Este insumo é produzido, em sua maior parte, com o intuito de atender demandas da siderurgia nacional, sendo este fundamental para a produção ferro-ligas e aço. Com o crescimento acelerado da economia dos países que compõe o BRIC (Brasil, Rússia, Índia e China), a demanda de aço é crescente.

Por ter uma grande extensão geográfica e áreas reflorestadas, o Brasil permite a prática da produção de carvão vegetal, para isso, é necessário que existam tecnologias voltadas a esta atividade. Nos últimos anos, estudos vinculados à produção de carvão vegetal, vêm sendo realizados. Porém, ainda poucas práticas e tecnologias destinadas ao processo foram desenvolvidas.

Fornos e retortas metálicas, atualmente são o que existe de mais moderno para esse segmento, apesar de estudos já relatarem esta tecnologia na década de 70 como é o caso de PETROFF e DOAT (1978). Apesar de antigos, estes equipamentos metálicos ainda possuem custos elevados inviabilizando suas implantações em pequenas ou até mesmo em grandes empresas do setor carvoeiro. Sendo assim, adaptações, baseadas no empirismo, são constantemente realizadas em fornos de alvenaria (predominante na produção de carvão vegetal) (OLIVEIRA, 2007). Entretanto essas adaptações, por muitas vezes, podem até mesmo levar um mau funcionamento do mesmo, além de apresentar custos elevados e que muitas vezes podem não apresentar o retorno econômico esperado. Geralmente, isto se deve a descondições de teorias e métodos científicos.

Na maioria dos casos, no processo de produção do carvão vegetal, o biogás é considerado subproduto e é descartado de forma direta para atmosfera devido a vários fatores: dificuldade de manipulação, temperaturas elevadas, indisponibilidade de equipamentos destinados à coleta. Pensando nisso, este trabalho tem como objetivo principal quantificar a emissão de biogás produzido em ciclos de carbonização da madeira realizados em laboratório. Espera-se que com essa informação possa vir a ajudar empresas do setor carvoeiro a buscar alternativas com vertentes sustentáveis, proporcionando soluções para a redução dos impactos ambientais e até mesmo, obter significativos ganhos financeiros.

Para isso, foi proposto um estudo sobre a composição do biogás, identificando e mensurando seus principais componentes. Para este propósito, análises cromatográficas foram realizadas a fim de determinar os percentuais volumétricos de cada componente que o constitui, como teor de hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono.

Outro ponto proposto pelo trabalho foi quantificar as emissões médias do biogás e seus componentes ao longo dos diferentes estágios de ciclos de produção de carvão vegetal. Esta etapa possibilitou desenvolver uma curva *Emissão x Tempo* para ciclos realizados em escala laboratorial, evidenciando a quantidade de emissão média de biogás em cada ciclo. Estas curvas são fundamentais para o desenvolvimento de novas tecnologias para o setor e criações de fornos mais modernos. Também, o conhecimento da curva propicia a redução de impactos ambientais e ganhos financeiros para uma Unidade Produtora de Carvão Vegetal (UPC).

Nesse sentido, no Capítulo II apresenta-se uma revisão bibliográfica mostrando o surgimento do carvão vegetal. Em seguida, foi realizado um estudo sobre os diferentes tipos de fornos, partindo desde os fornos de batelada, como os de terra, passando pelos fornos de alvenaria e terminando nos fornos metálicos, semi-contínuos e contínuos, com suas inovações tecnológicas. Também foi abordado sobre as tecnologias existentes para a cogeração de energia utilizando o biogás proveniente de diferentes processos. Este capítulo ainda trata da análise e quantificação (emissão) do gás de pirólise lenta apresentando alguns equipamentos e técnicas existentes.

No Capítulo III, é apresentada a montagem experimental utilizada para reproduzir em laboratório o processo de carbonização da madeira em escala industrial. Para isso foram apresentados detalhes da estrutura física de um forno além das práticas operacionais utilizadas. Tais detalhamentos permitiram produzir um carvão com os mesmos parâmetros utilizados em uma empresa do setor carvoeiro. Também no mesmo capítulo foi apresentado um procedimento de montagem experimental de um sistema que permite coletar o biogás produzido nas diversas etapas da produção de carvão. Esta bancada experimental cumpre as normas exigidas aos protocolos do MDL (*Mecanismos de Desenvolvimento Limpo*), tornando possível sua aplicação na aquisição de certificados de redução de emissão de gases poluentes do meio ambiente.

Por sua vez, no Capítulo IV foram tratadas as precauções que deverão ser tomadas para que se possa fazer a coleta do biogás de forma regular e seguindo as normas vigentes para uma maior aceitação científica deste trabalho. Em vista disso, além das técnicas de coleta do biogás foram também apresentados, equipamentos utilizados nas análises cromatográficas, para calibração e os resultados obtidos e a padronização da injeção das amostras no cromatógrafo.

O Capítulo V apresenta os ajustes experimentais para obter a curva de *Temperatura x tempo* para produção de carvão vegetal em laboratório com características aceitáveis para a siderurgia nacional.

Já no capítulo VI, foram realizadas análises cromatográficas do biogás para diferentes níveis de temperatura. Foi quantificada a emissão média do biogás ao longo de ciclos de carbonização. Também foi apresentada a energia total média e a potência gerada por um ciclo de carbonização da madeira realizada em laboratório. Com estas informações

é possível ter uma expectativa do potencial energético do biogás em um processo de cogeração de energia. Por fim, no Capítulo VII, foram apresentadas as principais conclusões do trabalho e algumas propostas de trabalhos futuros.

Vale ressaltar que para a grande maioria das unidades produtoras de carvão (UPC) a relação - tempo de produção de carvão vegetal *versus* emissões de gases combustíveis não condensáveis - é desconhecida, o que torna esse trabalho inovador. Portanto, espera-se que este estudo possa encorajar empresas do setor a investir em projetos de reutilização do biogás, que até o momento, na grande maioria das UPCs, é descartado na atmosfera.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 16 de fevereiro de 2005, data na qual passou a ser vigorado o *Protocolo de Kyoto* em mais de 175 países, a sustentabilidade passa a ser um tema altamente discutido nas mesas de vários segmentos industriais, inclusive o carvoeiro. Em siderurgias, por exemplo, os gases resultantes de coqueiras, alto-fornos, aciarias, são armazenados e reutilizados em outros processos, como pode ser visto no estudo apresentado por CARVALHO (2003).

Na agropecuária, os rejeitos (palhas, podas, folhas, fezes, urinas de animais entre outros) também estão sendo reaproveitados no intuito de se produzir energia, (CAMPOS et al., 2004) como também é o caso de aterros sanitários e estações de esgotos que utilizam o biogás para a cogeração. Quando estas empresas passam por certificações de determinadas entidades vinculadas à ONU, além da produção de energia, outro benefício são os créditos de carbono (CENAMO, 2005), negociáveis no *Mercado Internacional*.

Quanto às empresas do setor carvoeiro, estas podem explorar os fumos resultantes da etapa de pirólise da biomassa, que geralmente são descartados na atmosfera. O estudo teve início a partir de uma parceria firmada entre o Laboratório de Transferência de Calor e Massa da Universidade Federal de Uberlândia – LTCM/UFU e Votorantim Siderurgia Unidade aço Florestal e originou os seguintes trabalhos:

- 1 artigo publicado na revista *Árvore* – Qualis B1 – Engenharias III - Carvalho et al. (2012);
- 1 tese de doutorado: Maia (2014);
- 2 dissertações de mestrado: Oliveira (2009) e MULINA (2011);
- 5 trabalhos científicos completos publicados em eventos nacionais: PESSOA FILHO et al. (2009), 2 artigos de MULINA et al. (2010), MAIA et al. (2010), OLIVEIRA et al. (2010);
- 5 trabalhos científicos completos publicados em eventos internacionais: MULINA et al. (2009), OLIVEIRA et al. (2009), OLIVEIRA et al. (2010) e 2 artigos de OLIVEIRA et al. (2011);
- 4 trabalhos de conclusão de curso: MULINA (2009), FIGUEIRA JÚNIOR E PESSOA (2009), CUNHA (2009) e PEREIRA E CARDOSO (2010).

O gás de pirólise lenta da biomassa é também chamado de biogás. Sua constituição básica é: metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) em quase sua totalidade e baixas porcentagens de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) (SILVA, 1998). Sendo assim, o biogás possuiu um significativo potencial energético e que geralmente, no processo de carbonização da madeira, é desperdiçado (Fig. 2.1).



Figura 2.1 – Carvoaria expelindo o biogás para a atmosfera

Entretanto, conforme apresentado por OLIVEIRA (2009), o processo de produção de carvão apresenta três etapas principais; na primeira ocorre basicamente o desprendimento de grande quantidade de água, seguido pela etapa de carbonização da madeira onde se espera encontrar um biogás com maior potencial energético, concentrações de metano e monóxido mais elevadas devido a menor quantidade de água. Por fim a etapa de resfriamento, onde não ocorre liberação de fumos.

Partindo deste ponto de vista, torna-se necessário produzir biogás proveniente do processo de carbonização da madeira em laboratório a fim de realizar análises cromatográficas para que se possam conhecer os principais compostos químicos que constituem este gás e o período de maior concentração. Este procedimento possibilitará determinar o gradiente da evolução do poder calorífico ao longo do processo e futuramente que se possa determinar o potencial energético de uma Unidade Produtora de Carvão (UPC) com uma maior precisão.

Além do grande potencial energético desperdiçado pelas carvoarias, esses gases causam grandes impactos ambientais, tal como o efeito estufa. Nestas condições é conveniente que haja então um estudo da combustão do biogás, que não só permitirá estabelecer a quantidade de energia contida no gás, mas permitindo estabelecer cenários da utilização do biogás em unidades de cogeração de energia visando além de ganhos econômicos, a redução dos impactos ambientais a sua sustentabilidade.

O carvão vegetal é proveniente de um processo químico, tendo como matéria prima a madeira. Basicamente, o carvão vegetal é constituído em sua quase totalidade de carbono, portanto podem-se encontrar outros elementos: K, Al, Mg, Fe, Na, Ca, Mn (MORALES, 1999). Seu primeiro registro é estimado em torno de 32 mil anos atrás, mas não se sabe este era produzido de forma deliberada (UK AGRICULTURE, 2009).

Já nos dias de hoje, pequenos produtores de carvão vegetal, normalmente utilizam fornos construídos de alvenaria revestidos de barro. Esses fornos normalmente são feitos em barrancos ou na terra (Fig. 2.2) e não possuem formatos padronizados. Suas formas e tamanhos distinguem de uns para outros, fazendo com que o processo seja muito irregular e que seja dependente de forma direta de seus operadores. Geralmente, esses fornos possuem poucas tecnologias envolvidas, como mecanização e instrumentos de medição das variáveis

importantes ao processo, prejudicando tanto o rendimento quanto à qualidade final do produto (OLIVEIRA, 2009).



Figura 2.2 – Forno de encosta (PENDORADA, 2010)

Predominantemente, as indústrias de grande escala de produção de carvão vegetal utilizam fornos de alvenaria de tamanhos variados, de acordo com a necessidade de produção. Atualmente os mais utilizados são os fornos retangulares, cujo processo pode ser mecanizado. Porém o processo ainda é realizado de forma primitiva sendo que também nestes casos, os fornos possuem poucos instrumentos capazes de fornecer dados precisos ao processo de carbonização da madeira.

Outra notável diferença entre os grandes e pequenos (Fig. 2.3) produtores de carvão vegetal, é que o processo de carbonização dos grandes produtores é padronizado (práticas operacionais e a madeira enforcada), no entanto, os fornos utilizados possuem maior capacidade, dificultando o controle do processo.



Figura 2.3 – Comparação entre as dimensões dos fornos utilizados pelos pequenos produtores (a) forno rabo-quente (IMOPEC, 2011) e os utilizados pelos grandes produtores de carvão vegetal (b) fornos retangulares – modelo RAC 220

Atualmente, nessas indústrias, o cálculo da produtividade é obtido pela estimativa do volume de madeira enfiada com o volume de carvão retirado do forno. Esse cálculo de produção torna-se uma medida não confiável, pois o volume de madeira enfiado está diretamente ligado a fatores subjetivos, como a experiência dos operadores e o posicionamento da madeira dentro do forno (OLIVEIRA et al., 2010), entre outros. Para um cálculo da produção de forma mais precisa é necessário a utilização do cálculo do rendimento gravimétrico, parâmetro dependente da massa da madeira e da massa do carvão produzido em cada ciclo.

Investimentos na ciência de qualquer processo industrial sejam por meios de modelos numéricos ou procedimentos experimentais são fundamentais para a obtenção do

lucro, aumento da produtividade e melhoria na qualidade do produto. Sendo assim, o processo de produção de carvão vegetal vem ganhando espaço nas academias. Especificamente os fornos de carvão vegetal estão sendo analisados e basicamente as principais dificuldades já são identificadas, tais como tempo de produção inconstante, o tempo de secagem da madeira verde e os procedimentos para o controle da homogeneidade da carbonização são alguns dos principais pontos a serem estudados com afinco. (MULINA et al., 2009) e (AMELOTI e CARVALHO, 2010).

Uma metodologia muito usual são as simulações numéricas e estão presentes em diversas áreas do conhecimento: biologia, química, física, economia, engenharia entre outros, aplicando-se este conhecimento em vários segmentos industriais.

Em engenharia mecânica, por exemplo, este recurso é utilizado em todas as suas áreas: vibrações, tribologia, processos de fabricação, fenômenos de transporte e outras.

A modelagem numérica se faz presente em diversas outras áreas, e inclusive no processo de produção de carvão vegetal. RAAD (2004) descreveu um modelo matemático que representa as etapas de secagem e carbonização do eucalipto. O objetivo do trabalho era equacionamento geral para a decomposição térmica de cada componente da madeira (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) sob pirólise, que uma vez implementado em um modelo matemático seria válido para qualquer condição de contorno dinâmica na equação da energia (variação da temperatura externa à amostra) e que simulasse o processo de transferência de massa e calor em peças cilíndricas de qualquer dimensão, através de um aplicativo computacional desenvolvido para este fim, visando a otimização do processo de carbonização em fornos industriais. Com isso, RAAD (2004), conseguiu descrever a cinética de carbonização de cada um dos componentes da madeira. Também neste mesmo estudo, o autor pôde verificar a velocidade de propagação do calor em toras de madeira durante os ciclos de carbonização.

Outro estudo similar, apresentado por OLIVEIRA (2009), que através do aplicativo computacional DPT, desenvolvido por BORGES (2008) no LTCM, simulou a velocidade do aquecimento das toras de madeira, determinando graficamente os perfis térmicos de toras com diferentes espessura e comprimentos, conforme mostrado pela Fig. 2.4.

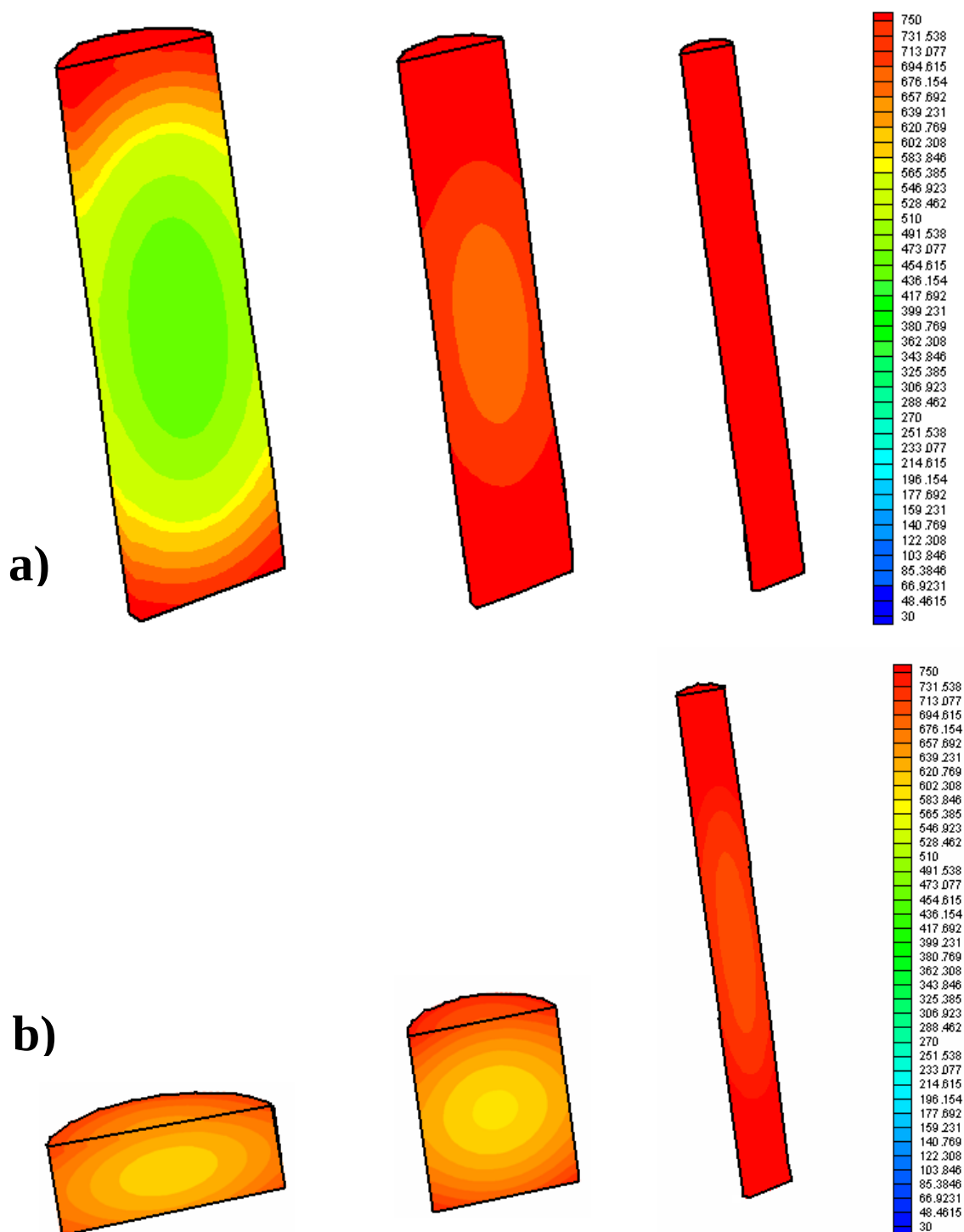


Figura 2.4 – (a) Perfis térmicos em toras de diversos diâmetros; (b) perfis térmicos em toras de mesmo volume (OLIVEIRA, 2009)

FRANÇA (2002) realizou a simulação numérica através do método das diferenças finitas de um modelo matemático bidimensional do processo de resfriamento natural de um leito de carvão vegetal no interior de um forno retangular de carbonização de madeira. O objetivo foi compreender os fenômenos de troca de calor relevantes, de forma a embasar futuras melhorias visando reduzir o tempo total de resfriamento do forno. Inicialmente, era esperado que a incidência de ventos e a espessura do teto do forno fossem fatores relevantes, portanto seus estudos mostraram que a incidência do vento exerceu pouca influência sobre o tempo total de resfriamento, ao contrário do efeito da redução da espessura da parede.

Todas estas áreas do conhecimento citadas anteriormente utilizam a modelagem computacional como um recurso eficiente e de baixo custo.

No entanto cabe salientar que outro estudo muito importante e dedicado também a diversas áreas do conhecimento inclusive dedicadas ao estudo térmico e energético destinado a produção de carvão vegetal, são os modelos experimentais.

A maioria dos estudos voltados à produção de carvão vegetal é basicamente de caráter experimental. Isto é devido às técnicas de tentativas e erros que geralmente apresentam bons resultados. Porém, em muitos casos, os modelos experimentais surgem de ideias vindas dos próprios funcionários envolvidos no processo, geralmente não baseados em conhecimentos científicos e que na maioria dos casos não apresentam um resultado esperado. Esta prática normalmente incentiva o abandono de investimentos voltados à área de pesquisa.

Algumas variáveis importantes que controlam o processo como a abertura e fechamento da chaminé, umidade da madeira e tempo de resfriamento do carvão vegetal também estão ligadas às experiências práticas dos operários. OLIVEIRA (2009) instrumentou termicamente fornos retangulares de alvenaria e em sua concepção, a instrumentação térmica possibilitou aumento da eficiência térmica dos fornos, melhorias na qualidade do carvão vegetal.

De acordo com GOMES (1989), a madeira quando submetida a altas temperaturas, sofre uma série de transformações nas quais vários componentes são modificados. Já TRUGILHO e SILVA (1998) afirmam que a carbonização da madeira envolve fenômenos complexos que tornam possíveis a geração de um alto número de composições. Sendo

assim, a temperatura é uma grandeza de extrema relevância no processo de produção do carvão vegetal, sendo que esta é responsável por alterações dos parâmetros químicos e físicos (OLIVEIRA 2009).

Alguns estudiosos se baseiam na influência na qualidade final do produto baseado na geometria dos fornos de carvão vegetal como é o caso apresentado por MOREIRA (1964). Já outros se baseiam na influência da variação ao longo das diversas etapas do processo de carbonização sobre o produto final. É notável perceber a divisão das etapas do processo de acordo com os níveis de temperatura. Geralmente os autores utilizam de quatro fases como é o caso de BASTOS FILHO (2002), MEDEIROS e RESENDE (1983) e OLIVEIRA, VIVACQUA e MENDES (1982) que classificam em (1) abaixo de 200°C – secagem da madeira verde; (2) 200°C a 280°C - reações endotérmicas: liberação de ácido acético, metanol, água, gás carbônico entre outros; (3) 280°C a 500°C - reações exotérmicas: liberação de gases combustíveis como monóxido de carbono e o metano, além do alcatrão; (4) acima de 500°C - liberação de quantias pequenas de gases voláteis, como o hidrogênio em especial.

Em todas essas fases apresentadas, pode ser observado que a análise térmica do processo é essencial para a qualidade do carvão vegetal. Tais fatos justificam o desenvolvimento de sistemas supervisórios de temperatura.

MULINA (2009) desenvolveu um sistema supervisório voltado à produção de carvão vegetal e OLIVEIRA (2009) mostrou que com este sistema é possível desvincular o processo de aspectos subjetivos, relacionados a prática dos carbonizadores podendo assim diminuir o tempo do ciclo de carbonização e aumentar o rendimento da produção de carvão vegetal.

OLIVEIRA et al. (2010) mostrou em seu estudo que é possível, através da instrumentação térmica (utilização de sensores de resistência térmica PT100) em diferentes modelos de fornos de alvenaria, estabelecer uma relação entre temperatura e a qualidade do carvão. Estas correlações possibilitaram a diminuição significativa de erros operacionais durante o processo.

Muitos são os estudos que avaliam os ajustes de sistemas alternativos de carbonização da madeira em escala piloto, incluindo a construção e teste de protótipos instrumentados com termopares para verificar o perfil térmico no interior do forno (ASSIS,

2002) e OLIVEIRA (2009). Portanto no universo da produção de carvão vegetal, poucos são os estudos voltados à combustão do biogás e ao desenvolvimento de tecnologias capazes de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera. Podem-se expressar alguns modelos tais como: Fornos DPC (LÚCIO, 2006) e Fornos Containers (BARCELOS, 2002).

Devido à crise do petróleo na década de 70, a produção de carvão vegetal vem ganhando força, e desde então, inúmeros estudos abordam este tema (FRANÇA, 2002). Pesquisadores insistentemente vêm buscando soluções que visam melhorar o processo apresentando muitas vezes tecnologias inovadoras, como fornos metálicos (Fig. 2.5 e 2.6).



Figura 2.5 – Forno container (GUIMARÃES NETO, 2005)



Figura 2.6 – Forno metálico modelo DPC (LÚCIO, 2006)

Atualmente, os fornos metálicos são o que há de mais moderno, no entanto o custo de implantação é elevado quando comparado aos fornos de alvenaria. Nesse sentido, muitas empresas produtoras de carvão vegetal que já possuem fornos de alvenaria consideram inviável a substituição pelos fornos metálicos. Dessa forma as empresas buscam soluções mais econômicas como as adaptações apresentadas por RAAD, COSTA e WINTER (2008) como mostrado pela Fig. 2.7.



Figura 2.7 – Adaptações em fornos de alvenaria (RAAD, COSTA E WINTER, 2008).

Os fornos de alvenaria adaptados e os metálicos apresentam algo fora do convencional. São sistemas inovadores, capazes de reaproveitar os subprodutos, fumaças e extratos pirolenhosos provenientes do processo. LÚCIO (2006) mostra (Fig. 2.8) que na tecnologia DPC, o biogás, ao contrário dos processos convencionais, não é descartado diretamente à atmosfera, antes ele é queimado em uma câmara de combustão e reinserido dentro do forno para que se possa aproveitar o calor nas etapas de secagem ou na etapa de pirólise da madeira. Portanto, a tecnologia DPC exclui a utilização do biogás proveniente do processo de secagem da madeira (fase inicial do processo de carbonização da madeira), que apresenta grandes quantidades de água. A partir de uma análise visual do operador, que julga a quantidade de água contida no gás de forma intuitiva, passa-se a utilizar o biogás proveniente apenas da etapa de pirólise.

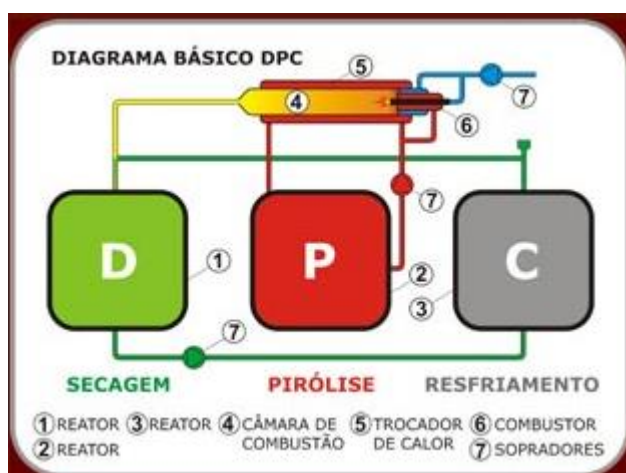


Figura 2.8 – Esquema para o processo DPC com três reatores (LÚCIO, 2006)

Já no sistema desenvolvido por BARCELOS (2002), pode-se observar uma pequena diferença quanto ao modelo anterior. Antes que o biogás possa ser incinerado, ele passa por um ciclone, onde os materiais condensáveis, tais como água e extratos pirolenhos possam ser coletados (ver Fig. 2.9), portanto não há uma diferenciação do poder calorífico do biogás ao longo do ciclo de carbonização da madeira.

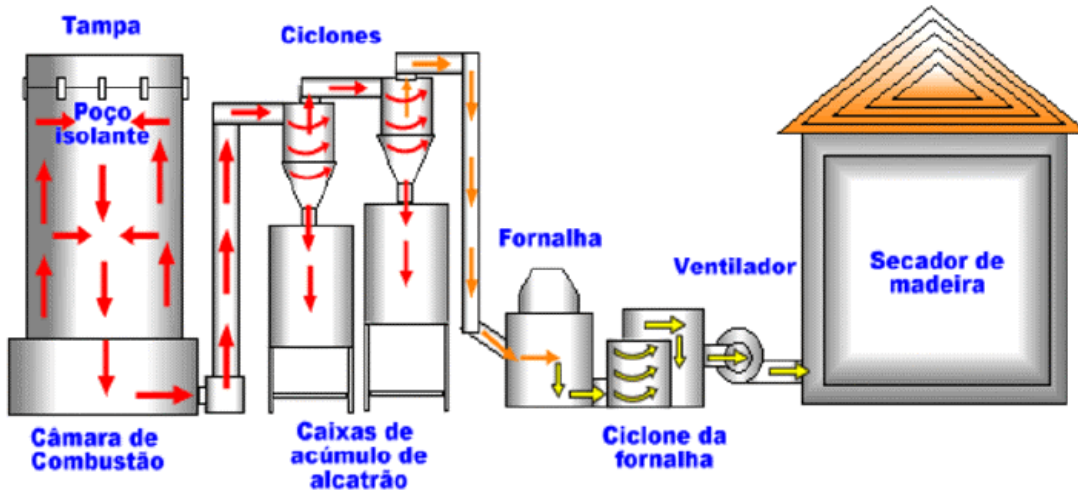


Figura 2.9 – Esquema do forno com seu fluxo de gás (BARCELOS, 2002)

Muitos são os problemas encontrados no desenvolvimento e aplicação dessas adaptações. O principal é a ausência da base científica e teórica, em outros casos, os custos elevados e retorno do investimento demorado ou benefício não alcançados. Um exemplo é o forno RAC220 adaptado com gaseificador (Fig. 2.10), que além do alto custo e dificuldades das práticas operacionais, não apresentou resultados esperados para a Empresa, resultando na erradicação do modelo na planta (Fig. 2.11).

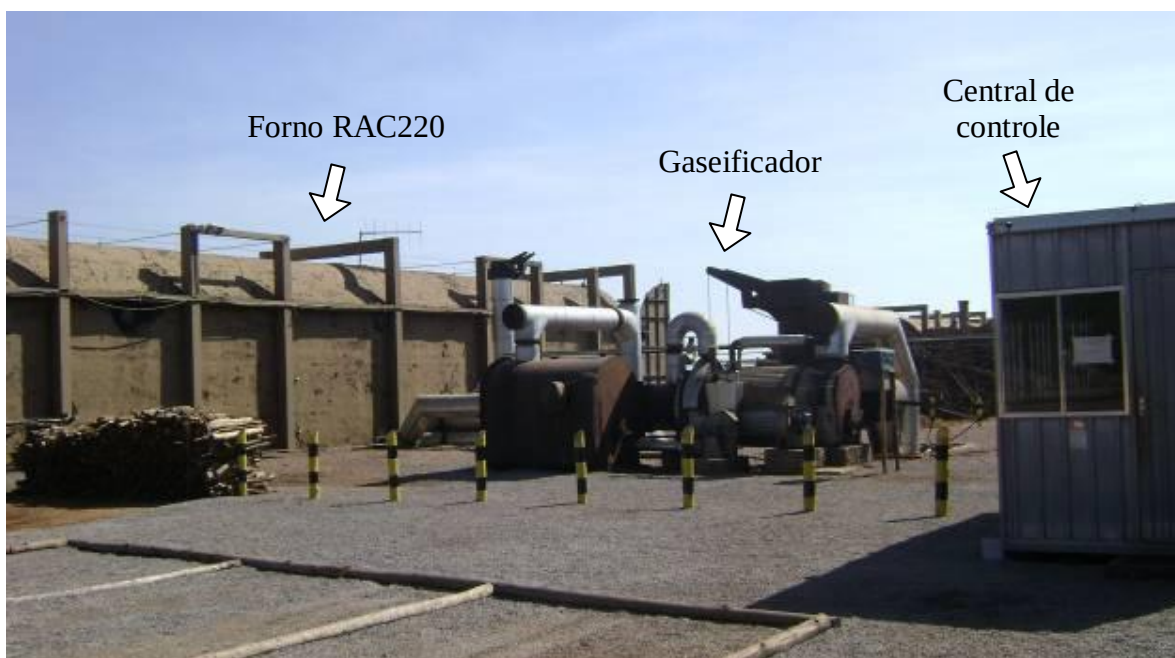


Figura 2.10 – Forno RAC220 adaptado com um sistema de gaseificação

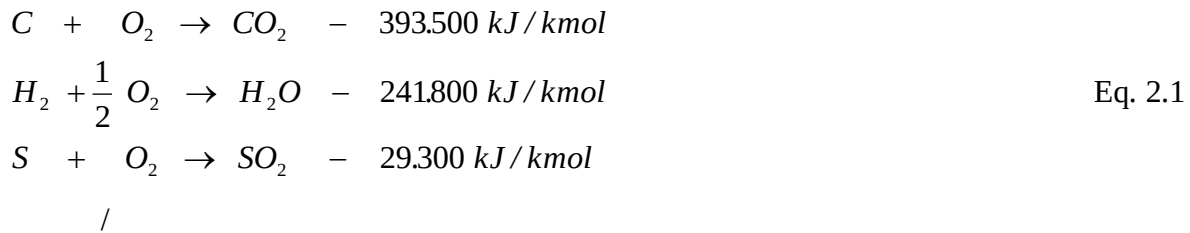


Figura 2.11 – Carvão ainda no interior do forno, e identificação de falhas no processo, frutos de adaptações intuitivas: alta concentração de cinzas e friabilidade elevada devido ao borrifamento de água na etapa de resfriamento do carvão vegetal, respectivamente

Geralmente, algumas montagens experimentais desprezam a característica do gás liberado durante o processo de carbonização da madeira, não tendo em vista as características e os componentes que o constituem. Foi observado por alguns estudiosos que o biogás pode, durante o processo carbonização da madeira, variar os seus compostos (MEDEIROS e RESENDE 1983). Então, para que se possam realizar montagens experimentais que consistem na utilização do biogás, é interessante que se conheça com maiores detalhes pesquisas sobre a combustão do biogás.

Reações de combustão são reações químicas que envolvem a oxidação completa de um combustível. Materiais ou compostos são considerados combustíveis industriais quando sua oxidação pode ser feita com liberação de energia suficiente para aproveitamento industrial.

Os principais compostos químicos que constituem os combustíveis são os hidrocarbonetos (C_xH_y). Estes elementos reagem com oxigênio, e na sua forma pura apresentam a seguinte liberação de calor (eq. 2.1) (BIZZO, 1990). Basicamente, o carbono e o hidrogênio reagem com o oxigênio liberando calor e produtos da combustão, tais como CO , CO_2 , H_2O entre outros:



Para que se possa estudar a combustão da madeira devem-se avaliar:

- *Composição típica dos combustíveis:* quantificar a porcentagem elementos químicos do carvão capazes de fornecer energia (carbono, hidrogênio, metano) e os que retiram calor (nitrogênio e outros gases inertes).
- *Realizar a estequiometria da combustão:* A maioria dos processos industriais de combustão utiliza o ar ambiente como fonte de oxigênio. O conhecimento da composição e volume dos produtos de combustão é fundamental para o projeto (BIZZO, 1990). A estequiometria química irá nos fornecer os principais dados necessários aos cálculos de combustão.
- *Avaliação do rendimento da combustão:* Se a composição do combustível e dos produtos de sua combustão são medidas, o rendimento da combustão pode ser calculado. A quantidade teórica de ar (ou oxigênio) para combustão completa e a composição estequiométrica dos produtos combustíveis são calculados e comparados com a composição real obtida pela análise dos gases de combustão.
- *Redução de massa (transformação da madeira em carvão):* A madeira basicamente é composta por quatro elementos químicos: carbono (49 a 50%), hidrogênio (6%), oxigênio (44 a 45%) e nitrogênio (0,1 a 1%). Além destes elementos encontram-se outros elementos, tais como, cálcio, potássio, magnésio e outros minerais. (KLOCK et al., 2005). Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular que estão presentes em toda madeira: lignina (média de 43,5%), hemicelulose (média de 28,5%) e celulose (média de 24%).

Segundo KLOCK et al. (2005) as proporções e composição química da lignina e hemiceluloses diferem dependendo da espécie, enquanto que a celulose é um componente uniforme da madeira. A lignina é composta basicamente de carbono, é considerada uma estrutura forte, não podendo ser quebrada em baixas temperaturas (temperatura de pirólise da madeira). Já as estruturas macromoleculares, hemicelulose e celulose, são quebradas em baixas temperaturas (temperatura de carbonização da madeira) (KLOCK et al. 2005).

OLIVEIRA (2009) mostrou que em um determinado processo de carbonização a madeira é enfiada com uma umidade média de 30%. Além disso, no processo da produção de carvão vegetal, as estruturas macromoleculares (hemicelulose e celulose são destruídas) fazendo com que o processo de produção de carvão vegetal reduza a massa enfiada. Estes fatores mostram que, para a construção de um modelo robusto, a redução de massa dentro dos fornos de carbonização deve ser tratada com relevância.

O biogás é produzido por fenômenos naturais existentes em várias partes do planeta, como em pântanos, oceanos e água doce e por fontes antropogênicas, como em plantações de arroz alagado, tratamento de efluentes, aterro sanitário, e outros. (CASSINI, 2003). Em geral o biogás é composto por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), contendo, ainda, traços de vapor de água (H_2O), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), mercaptanas e outros gases (METCALF, 2003).

A composição global do biogás e suas concentrações podem variar de acordo com uma série de fatores, tais como a composição química do efluente a ser tratado, a temperatura, o pH, a acidez e a alcalinidade do meio e, ainda, os nutrientes a serem usados pelas populações microbianas (CAMPOS, 1990), (METCALF, 2003) (CHERNICHARO, 2007) e (PRADO, CAMPOS e SILVA, 2010).

O Biogás pode ser proveniente de diversos tipos de processo. Num processo de provenientes de biodigestores que utilizam matrizes suínas podem apresentar uma concentração de 50 a 70% de metano, 20% a 40% de dióxido de carbono, 1 a 3% de hidrogênio e outros gases de menor concentração (MOURA, 2012). Em outros casos, a

partir de águas residuárias de café, apresentou um teor de metano parecido com o anterior, 48 a 68% (PRADO, CAMPOS e SILVA, 2010).

Já para o processo de carbonização da madeira, pode ser visto que a composição básica do biogás é predominantemente constituída por metano, dióxido de carbono, poucas concentrações de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (SILVA, 1998). Já GOMES (1980), BRITO e BARRICHELO (1981) e FERREIRA (2000) quantificaram e apresentaram valores de concentrações de gases não condensáveis (GNC) que variam em torno de 2% de hidrogênio, 30% de monóxido de carbono, 60% pelo dióxido de carbono, 3% pelo metano, 2% constituído pelo restante dos gases.

A composição do biogás é importante para desenvolvimento de estudos relacionados ao seu aproveitamento. SILVA (1998) diz que biogás com concentrações de metano acima de 50% são os mais indicados para os processos de cogeração de energia.

Existem diversos estudos em diferentes áreas de processos que estão baseados nas reações de combustão do biogás. Uns destinam ao impacto ambiental causado por este gás, em termos de emissões atmosféricas. Aplicativos computacionais como o programa TAPM, desenvolvido pela *Division of Atmospheric Research* da CSIRO (HURLEY, 2005), permite realizar estudos de dispersão de poluentes considerando dados meteorológicos horários no(s) local(is) em análise. Para esse efeito determinam-se parâmetros meteorológicos numa malha cartesiana tridimensional tendo como “inputs” bases de dados topográficos, de vegetação e tipo de solo, temperaturas superficiais e dados meteorológicos obtidos numa escala sinóptica para a região do globo em estudo. No que diz respeito à dispersão de poluentes na atmosfera, o programa TAPM usa algoritmos aceitos pela comunidade científica internacional (PASQUILL, 1974; GLENDENING, BUSINGER e FARBER 1984) e modela diferentes tipos de fontes de poluentes recorrendo a um modelo gaussiano, e produz como resultado diferentes médias temporais e máximos de concentração de poluentes na atmosfera, bem como medianas e percentis (GOMES e DUARTE, 2008).

Já outros estudos utilizam da teoria da reação de combustão associadas às teorias de ciclos de potência termodinâmicas com a finalidade de obter energia extraída do biogás liberado em diferentes processos industriais.

PECORA (2006) apresentou uma unidade de tratamento de esgoto residencial (Fig. 2.12), que a partir da captação do gás resultante da degradação da biomassa, de sua

purificação e armazenamento, foi possível gerar energia elétrica, utilizando como tecnologia de conversão energética um motor ciclo *Otto*.

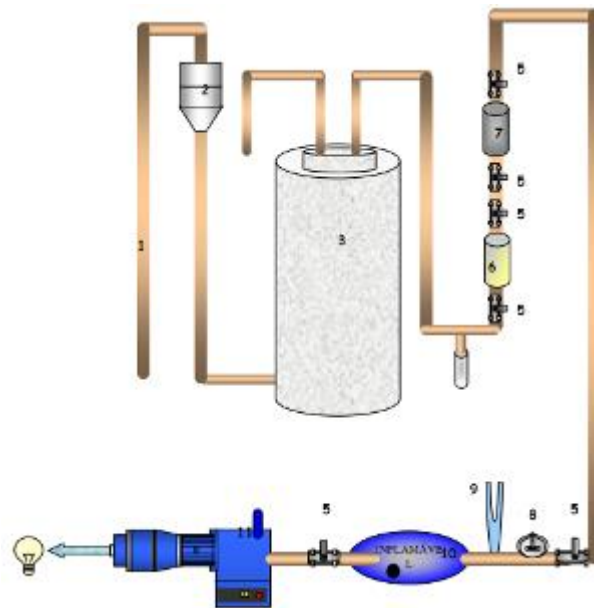


Figura 2.12 – Fluxograma da unidade de cogeração (PECORA, 2006)

Já PEREIRA et al. (2005) apresenta uma aplicação de um motor *Diesel* no qual está adaptado para receber como combustível o gás natural (Fig. 2.13). Este motor tem como finalidade gerar energia elétrica para diversos ramos, desde setores públicos, como até mesmo energia elétrica de segurança instalado em indústrias, hotéis e hospitais.



Figura 2.13 – Motor (esquerda) e geradores *Diesel* convertidos para o consumo do gás (1.2MW e 360kW, centro e direita respectivamente) (PEREIRA et al., 2005)

FRANÇA JÚNIOR (2008) mostrou ser viável a utilização de máquinas térmicas baseadas no ciclo *Brayton* que aproveita o biogás gerado numa estação de tratamento de esgoto urbano para cogerar energia elétrica. O autor mostra que para um melhor rendimento de cogeração devem-se combinar ciclos de potência a vapor e combustão (Fig. 2.14).

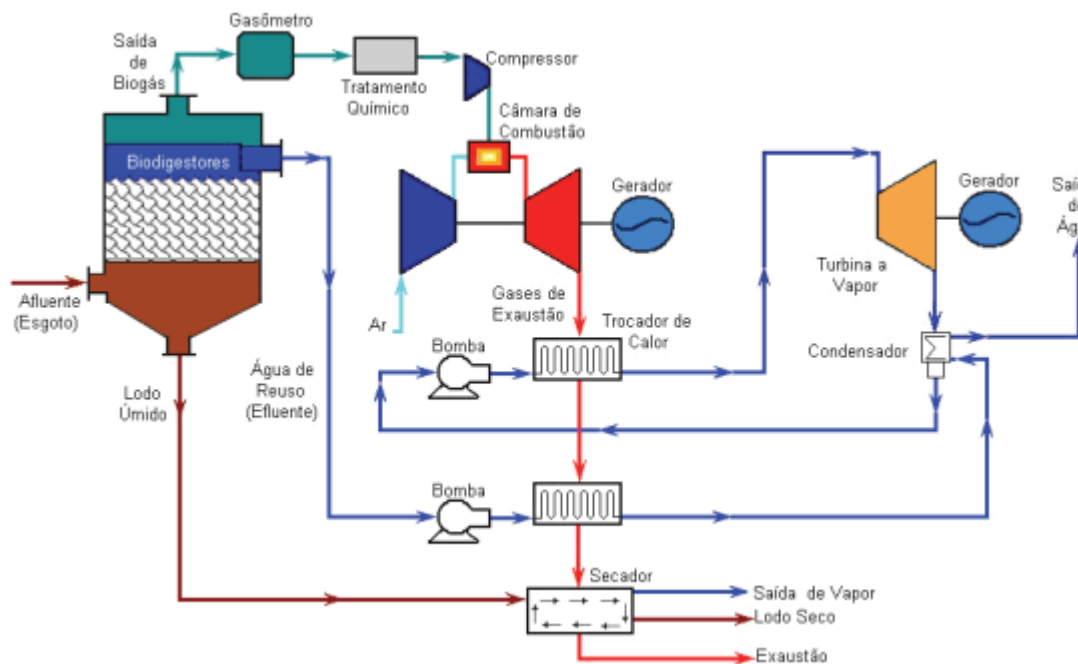


Figura 2.14 – Planta para produção de biogás, geração de eletricidade e secagem do lodo, utilizando turbina a gás e a vapor (FRANÇA JÚNIOR, 2008)

Outra opção, portanto mais onerosa, é o *ciclo Stirling*. Por ser o mais silencioso dos motores, sua principal vantagem é a utilização de qualquer tipo de combustível como fonte de energia sem que haja alterações em sua estrutura. Sendo assim, existem várias aplicações para esses motores em unidades que realizam a cogeração. BIEDERMANN, CARLSEN e OBERNBERGER (2003), por exemplo, apresentaram aplicações para um motor *Stirling* (Fig. 2.15) em uma pequena planta de geração de energia. Este motor utiliza-se como combustível o biogás extraído de um forno e tem capacidade para gerar até 150 kW.



Figura 2.15 – Motor *Stirling* antes de ser instalado no forno (BIEDERMANN, CARLSEN e OBERNBERGER, 2003)

Estes variados estudos dos ciclos termodinâmicos apresentados são basicamente para plantas nas quais possuem grandes quantidades de biogás disponível, inviabilizando suas aplicações para empresas que possuem pequenas quantidades do combustível. No entanto, BIEDERMANN, CARLSEN e OBERNBERGER (2003) apresentaram uma tecnologia inovadora chamada de Ciclo *Rankine* Orgânico (ORC) e afirma em seu estudo que o processo ORC representa uma tecnologia economicamente interessante para empresas que produzem biogás em pequena escala, pois podem atingir uma faixa entre 400 a 1500 kW de energia elétrica a partir do biogás. A Figura 2.16 apresenta o esquema de uma planta ORC.

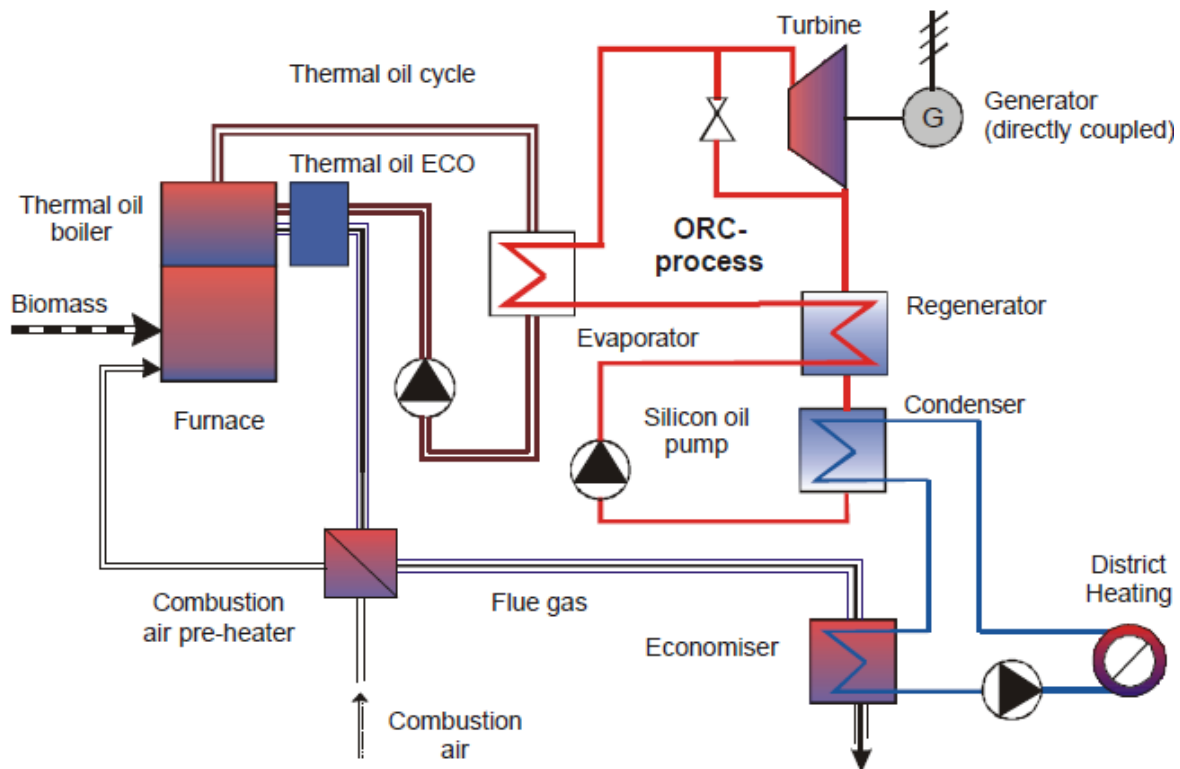


Figura 2.16 – Esquema de uma planta de cogeração ORC (BIEDERMANN, CARLSEN e OBERNBERGER, 2003)

Exemplos de plantas que utilizam o biogás como fonte de energia são incalculáveis. Vão desde plantas de estação de tratamento de esgoto a granjas de suinocultura. Portanto poucos são os exemplos do uso do biogás extraído de plantas de carbonização da madeira. Um exemplo próximo é a tecnologia *Torspyd* (THERMYA, 2012). Esta tecnologia consiste na torrefação contínua de biomassa agrícola e florestal não alimentar. Este método permite desidratar e então despolimerizar a biomassa, a fim de produzir um combustível sólido, totalmente hidrofóbico e homogêneo (THERMYA, 2012). Segundo a empresa, o combustível gerado apresenta padrões de umidade inferior a 1% e mantém cerca de 95% da energia inicial. A torrefação é realizada com o próprio biogás gerado pelo processo. O biogás extraído é lavado e secado e só após este procedimento é queimado em uma câmara o tornando um gás não reagente. Parte desse gás é enviada novamente para a torre de torrefação, e o restante (gás com energia excedente) é filtrado e então descartado na atmosfera. A Figura 2.17 representa a planta desenvolvida pela empresa.

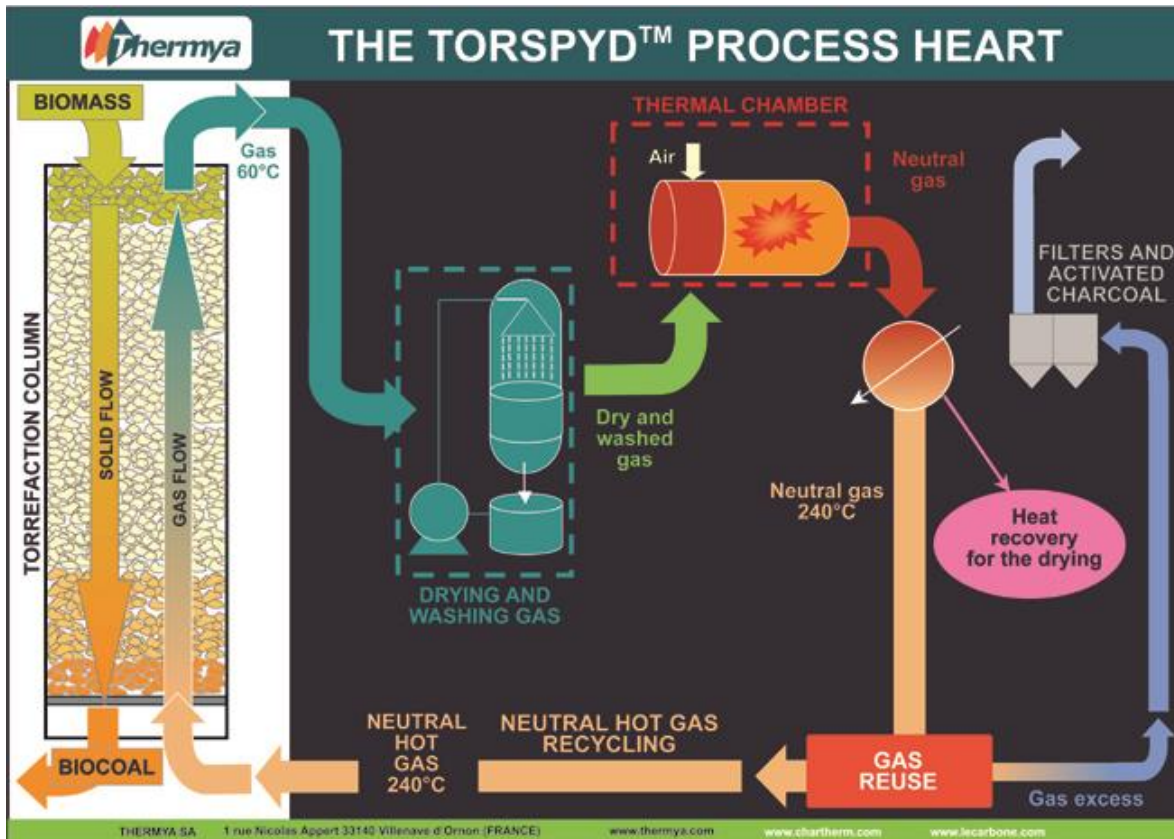


Figura 2.17 – Esboço da planta de torrefação da biomassa (THERMYA, 2012)

Para que se possa utilizar o biogás como combustível em ciclos termodinâmicos, seja em motores, turbinas a gás ou microturbinas, é necessário identificar alguns pontos fundamentais, como vazão, composição química e poder calorífico.

Duas metas do projeto PUREFA, tiveram como objetivo implantar um sistema demonstrativo, capaz de captar, purificar, armazenar o biogás e utilizá-lo, como combustível, na geração de energia elétrica. Para isso, foram feitas análises do biogás gerado por duas empresas contratadas. Somente após os resultados obtidos, foi desenvolvido um sistema de purificação do biogás, para que este possa ser usado posteriormente em um sistema de conversão do biogás em energia elétrica (COELHO et al., 2006).

O uso do biodigestor tem papel fundamental na suinocultura atual, visto que proporciona a produção do biogás com uma composição rica em gases de grande potencial gerador de energia elétrica. Buscando estudar o impacto da composição do biogás em

biodigestores, além de apresentar um estudo do custo da energia elétrica gerada a partir dos dejetos de suínos, CATAPAN, CATAPAN e CATAPAN (2011) coletou e analisou o biogás através do uso do kit biogás, desenvolvido pela EMBRAPA.

O kit Biogás Portátil (Fig. 2.18) é um método desenvolvido por KUNZ e SULZBACH (2007) que permite o monitoramento diário dos principais constituintes do biogás, de modo rápido, fácil e eficiente. As análises colorimétricas (Amônia e Gás Sulfídrico) utilizam um sistema de comparação visual com cartela de cores. A determinação de gás carbônico e metano são realizados por um analisador de diferença de volume (CATAPAN, CATAPAN e CATAPAN, 2011).



Figura 2.18 – Kit Biogás Portátil (CNPSA-EMBRAPA, 2007)

CATARINO, GONZÁLEZ e OLIVEIRA (2009) estudaram a utilização de biodigestores para o tratamento de resíduos orgânicos com o objetivo de gerar energia térmica e elétrica. Em seu trabalho, mostraram que a biodigestão da cama de frango, mostrou-se uma perfeita alternativa para o avicultor transformar seu problema ambiental

em geração de renda, através da utilização do biogás e do biofertilizante. Com o objetivo de otimizar a produção de metano, gás presente no biogás fundamental para combustão, num sistema de biodigestor tubular, viu a necessidade de analisar a composição do biogás produzido para a construção do sistema. Para isso realizaram análises por meio do Kit Biogás.

Portanto muitos estudos mostraram que para a otimização dos equipamentos utilizados no reaproveitamento do biogás é necessário que se realize análises deste. Outro método comum utilizado é a cromatografia gasosa.

O princípio básico da cromatografia gasosa consiste na separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária (líquido ou sólido) e uma fase móvel (líquido ou gás), Fig. 2.19.

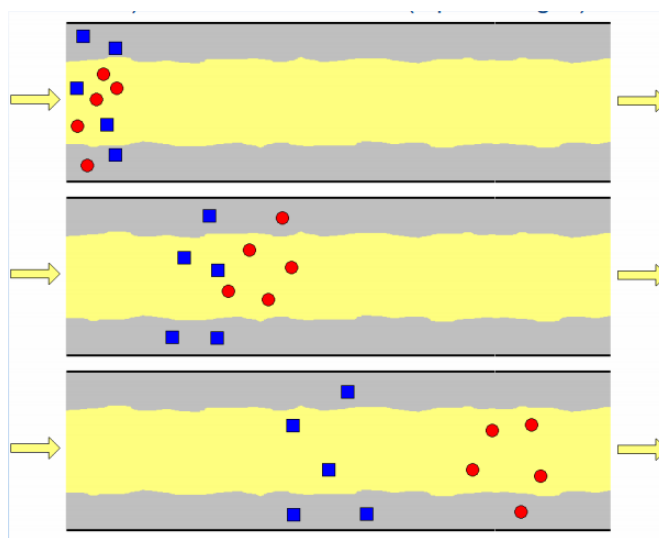


Figura 2.19 – Separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre as fases

A separação dos componentes do gás é devida às diferenças de forças das interações intermoleculares que atraem as moléculas para a fase estacionária ou não, onde a fase estacionária reside dentro da coluna e a fase móvel se desloca sobre a fase estacionária. Para uma substância qualquer poder ser arrastada por um fluxo de um gás ela deve se dissolver nesse gás de arraste. Na maioria das vezes são utilizados gases como hidrogênio

ou argônio dependendo da aplicação. A Figura 2.20 representa um esquema dos equipamentos principais que compõe a montagem de um cromatógrafo (DEL GRANDE, 2010).

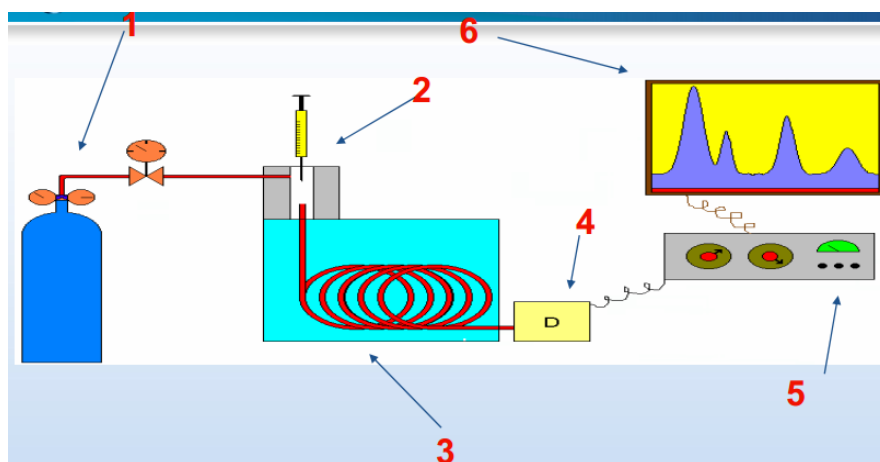


Figura 2.20 – Componentes de um cromatógrafo (DEL GRANDE, 2010)

Os elementos principais de um cromatógrafo são a coluna cromatográfica (responsável pela separação dos constituintes da amostra), o forno (aquece a coluna e a mantém a uma temperatura constante), o detector e o integrador que são elementos responsáveis pela detecção e determinação dos picos dos constituintes de interesse. Na cromatografia a gás, o fluxo da análise (fig. 2.20) inicia com a liberação do gás de arraste (nesta pesquisa, hidrogênio) a partir do reservatório de gás e controle de vazão e pressão (1), no injetor (2) ocorre a vaporização da amostra e o seu encontro com a fase móvel. O gás de arraste transporta então a amostra pelo interior da coluna (3), aquecida pelo forno (4), onde ocorre a separação dos componentes da amostra. Os detectores (5) são responsáveis pela detecção e determinação dos picos de interesse, gerando sinais quando ocorre passagem de substâncias diferentes do gás de arraste, que são percebidos pela eletrônica de tratamento (6) e registrados no cromatograma gerado no computador (7) (MAIA, 2014).

Para a implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP, PECORA (2006) ressaltou a necessidade de análises cromatográficas gasosas do biogás para que se possa elaborar um

anteprojeto da instalação de monitoramento do sistema de geração de energia elétrica a partir do biogás.

FRARE, GIMENES e PEREIRA (2009), mostraram que no desenvolvimento de seu estudo foram realizados experimentos para determinar a redução do teor de ácido sulfídrico (H_2S) de correntes de biogás. Para isso os valores da concentração de H_2S , bem como dos demais gases, foram obtidos por cromatografia gasosa com a utilização de um cromatógrafo modelo Thermo Quest 2000, com coluna Porapak Q. Essas amostragens eram realizadas com o auxílio de seringas em um determinado ponto localizado na corrente 5 na saída da coluna T-101. Em todas as análises cromatográficas do biogás durante a realização dos experimentos, os componentes N_2 (nitrogênio) e O_2 (oxigênio) foram considerados conjuntamente, devido à dificuldade da identificação destes. Para evitar erros devido a contaminações ou resíduos de ensaios anteriores, as seringas eram previamente lavadas com o gás de amostragem e mantidas hermeticamente vedadas até a injeção no cromatógrafo.

Outro estudo desenvolvido, porém agora na biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás, foi imprescindível a utilização análise cromatográfica para a determinação da composição do biogás. A caracterização do biogás gerado foi realizada a partir das determinações das concentrações dos gases CH_4 , CO_2 e H_2S em cromatógrafo a gás Agilent, série 6890, com mostrador automático série 7683, empregando-se coluna HP-PLOT Q da Agilent (Port n. 19091P-Q04) com 30 m de comprimento, diâmetro 0,32 mm e filme de espessura 20 μm . Usou-se, como amostra, uma única coleta do biogás para cada tempo de fermentação avaliado. O biogás foi coletado em ampola de vidro de 300 mL com tampa roscada e vials numa extremidade e, na outra, uma torneira esmerilhada para entrada da amostra. Antes da coleta da amostra, a ampola de vidro foi lavada com ar atmosférico para se retirar possíveis impurezas, com o auxílio de uma bomba a vácuo; em seguida foi fechada a ampola com vácuo e coletado 300 mL de biogás no sistema de proveta acoplada ao biodigestor. A injeção da amostra no forno do cromatógrafo (1 mL) foi realizada manualmente através de seringa Hamilton Pat.eb. 315080 com êmbolo de teflon e capacidade volumétrica de 5,0 mL. Entre cada amostra injetada foi realizada a limpeza da seringa através de repetidas sucções de ar ambiente (SOUZA et al., 2010).

SATHIANATHAN (1975), disse que o valor calorífico do biogás é a função da sua qualidade sendo diretamente proporcional ao aumento da porcentagem de metano na mistura. Essa afirmação confirma a necessidade de realizar análises do biogás para o desenvolvimento de projetos de diversas áreas que envolvam reaproveitamento ou mesmo quantificação de emissão para impactos ambientais. Assim, para o processo da produção de carvão vegetal não é diferente.

BRITO et al. (2011) em seu estudo sobre emissão de gases de efeito estufa em processos de produção de carvão vegetal apresentado a empresa *Vallourec & Mannesmann Tubes*, mostrou procedimentos detalhados para a coleta de amostras e análise dos gases expelidos durante um processo de carbonização da madeira em escala industrial. Nesse estudo optou-se pela montagem do equipamento de cromatografia nos escritórios das UPCs. Para tais análises, fizeram parte dos serviços contratados a locação das estações de coleta de amostras, com o conjunto de equipamentos previstos pela AM0041, ou seja, condensador e coletor de líquidos, bomba peristáltica para sucção dos gases a partir de tubulação instalada nas chaminés dos fornos e o gasômetro para armazenamento dos incrementos da massa de gás que constituíam a amostra coletada. A Figura 2.21 apresenta um perfil cromatográfico obtido pelos pesquisadores em um processo de carbonização da madeira.

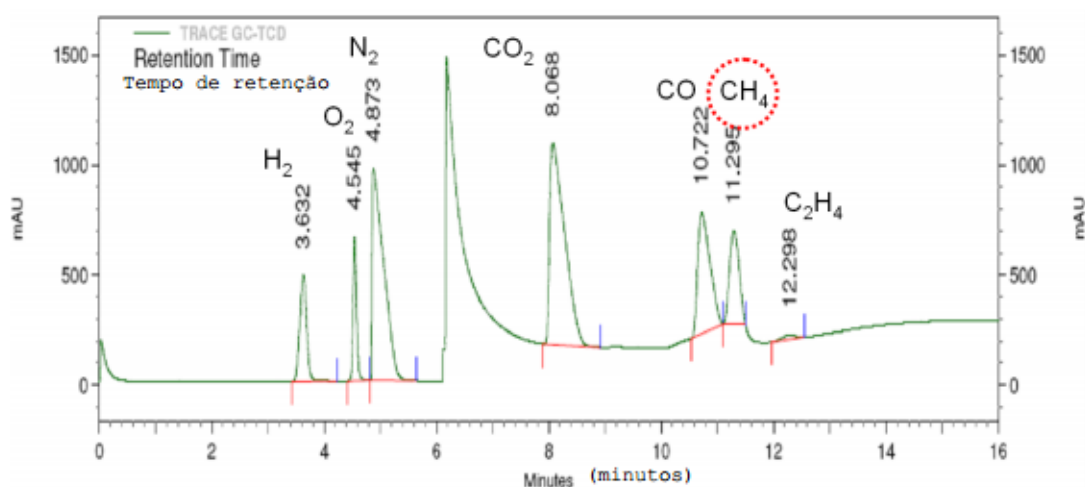


Figura 2.21 – Cromatograma típico obtido por meio da análise química dos gases produzidos durante o processo de carbonização da madeira (BRITO et al., 2011)

Ao final de cada campanha de amostragem, foi realizada a manutenção dos trens de amostragem, incluindo a limpeza das sondas, condensadores, filtros e vidraria, bem como a verificação geral dos equipamentos. Todos os procedimentos foram conduzidos de acordo com a norma UNFCCC AM0041 versão 1 *Mitigation of Methane Emissions in the Wood Carbonization Activity for Charcoal Production*. Esta norma é aprovada e registrada para projetos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) da Convenção do Clima (BRITO et al., 2011).

Associado ao estudo de BRITO et al. (2011) outro trabalho pode ser enfatizado, REZENDE et al. (2011) aproveitou dos resultados das análises cromatográficas realizadas com o biogás gerado no processo de carbonização da madeira para estabelecer um modelo de regressão do rendimento gravimétrico da carbonização sobre a emissão de metano - V&M Florestal. O intuito do trabalho foi relacionar as emissões de metano com a concentração do biogás encontrado.

Estes conceitos apresentados até então, enobrecem a importância do estudo deste subproduto geralmente descartado pelas empresas do setor carvoeiro. O biogás se mostra um objeto viável quando reaproveitado. Por essas razões, o êxito deste projeto proposto foi, em partes, devido a informações de literatura científica e parâmetros monitorados em campo – em uma grande unidade produtora nacional - serão adotados de forma a reproduzir em laboratório o processo de carbonização da madeira e a produção de carvão vegetal com características siderúrgicas. Análises cromatográficas do biogás serão realizadas a fim de verificar seus principais componentes e posteriormente levantar curvas de emissão média e efetuar o cálculo da quantidade energética disponível em uma planta de carvoejamento. Espera-se que com este estudo, possa futuramente utilizar o biogás em dispositivos ou sistemas para produzir potência (motores) operada por ciclos, sejam estes a gás, a vapor ou até mesmo combinados. Também a utilização deste subproduto, pode proporcionar a redução de impactos ambientais além de proporcionar ganhos financeiros.

CAPÍTULO III

MONTAGEM EXPERIMENTAL

Este estudo apresentado é fruto da continuação de um trabalho que iniciou-se seu desenvolvimento no ano de 2007 e alguns resultados prévios podem ser observados em OLIVEIRA (2009). Sendo assim, destacam-se duas fases do processo de carvoejamento: Fase 1: secagem da madeira; Fase 2: pirólise da madeira.

Especificamente espera-se retratar o processo de carbonização da madeira em fornos retangulares de alvenaria existentes em uma empresa de grande porte localizada nas mediações da cidade de Paracatu - MG. Sendo assim, para uma melhor compreensão, será descrito o processo industrial.

A Empresa utiliza fornos retangulares de alvenaria modelo RAC220 (Fig. 3.1) que, na maioria dos casos, são abastecidos com o *Eucalyptus urophylla*. Seu volume interno é de aproximadamente 440 m³, sendo assim, possui uma capacidade de enfiar aproximadamente 100 toneladas de madeira por ciclo de carbonização. O procedimento de enfiar é realizado pelas extremidades onde existem duas portas de aço basculantes revestidas com materiais refratários, objetivando a redução das perdas de calor.



Figura 3.1 – Forno retangular de alvenaria, modelo RAC220

O forno RAC220 possuiu quatro câmaras de combustão com dimensões 25 cm x 25 cm, que são essenciais para iniciar o processo de carbonização e também para o controle de oxigênio. As câmaras são interligadas a quatro entradas de ar com diâmetros de 25 cm (Fig. 3.2).

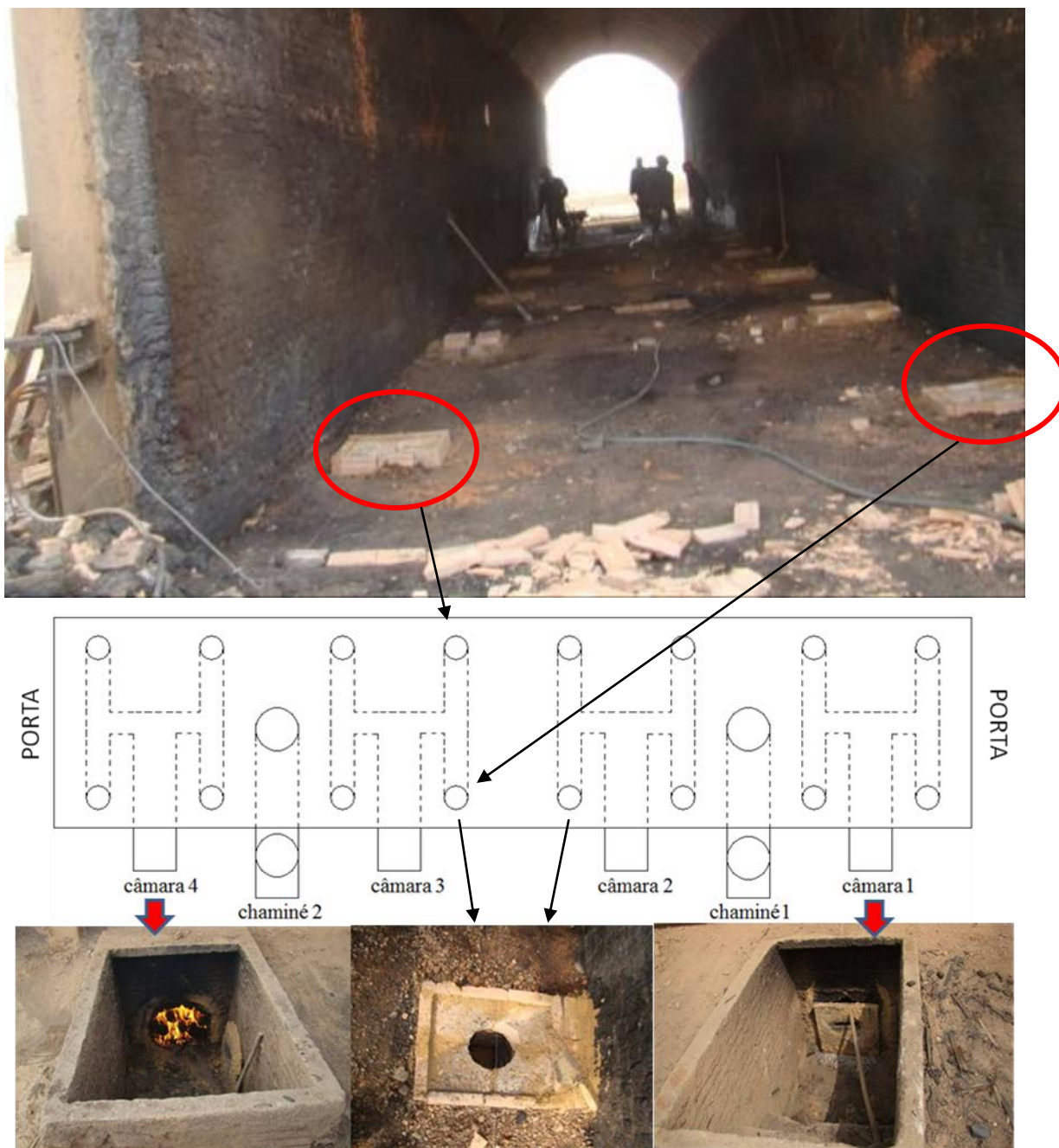


Figura 3.2 – Interior de um forno RAC220 e sua representação esquemática (vista superior) do sistema de entrada e saída dos gases com detalhes das câmaras de ignição e entradas de ar respectivamente

Além disso, o RAC 220 possui dois canais de fumaça, sendo que cada um deles é interligado a uma chaminé com dimensões de 50 cm (Fig. 3.3).



Figura 3.3 – Representação do canal de fumaça e chaminé (baixo para cima respectivamente)

O conhecimento das principais características do forno RAC 220, (detalhamento das entradas e saídas de ar e dos gases de pirólise) é fundamental para que se possa desenvolver uma bancada experimental capaz de simular o processo real de carbonização da madeira e saber quais os parâmetros devem ou não ser considerados em laboratório.

Dessa forma foi desenvolvido nas dependências do Laboratório de Transferência de Calor e Massa – LTCM da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, uma bancada experimental nos quais todos os testes serão realizados.

3.1 – Montagens da bancada do sistema de produção de carvão vegetal em laboratório

Na unidade de produção de carvão vegetal próxima à Paracatu - MG são usadas algumas espécies de eucalipto, dentre elas o *Eucalyptus urophylla* (Fig. 3.4). Portanto, a

primeira etapa consistiu em coletar madeira na empresa e encaminhá-la para o LTCM-UFU onde serão realizados os testes laboratoriais.



Figura 3.4 – Árvores da espécie *Eucalyptus urophylla* plantadas próximas à Unidade de Produção de Carvão Vegetal

A madeira colhida na Empresa possuía idades de corte que variavam entre sete a dez anos. A mesma permaneceu estocada no pátio da empresa ao ar livre em torno de 30 a 60 dias para pré-secagem. Segundo COSTA (2009) este procedimento proporciona uma redução de aproximadamente 400 kg para cada m³ de madeira transportada até o forno.

Desta forma, em escala industrial, há redução nos custos com transporte e de secagem devido ao menor peso e uma ligeira redução do volume (contração) da madeira.

Após a pré-secagem inicial da madeira, ela é transportada e estocada novamente em áreas próximas aos fornos aguardando o momento de serem enforadas. Essa madeira fica estocada por um período que pode variar de 90 a 120 dias. Segundo MOREIRA (1964) quando a madeira é estocada de forma inadequada esta produz menor quantidade de carvão de qualidade inferior. Com este tempo de estocagem, a Empresa assegura que as toras de madeira são enforadas com aproximadamente 30% de umidade.

Para a obtenção da madeira e envio ao LTCM-UFU, foram escolhidas toras de uma pilha de forma aleatória e discos foram coletados. Para isso, cuidadosos procedimentos foram seguidos. No momento da escolha, houve o cuidado em não retirar discos de toras que estivessem diretamente submetidas ao sol e nem de toras que se encontravam próximas ao solo. Foi então determinando um padrão para coleta dos discos, em que as amostras seriam coletadas de toras que estivessem a abaixo de 1,20 m do topo e acima de 1,20 do solo, Fig. 3.5.

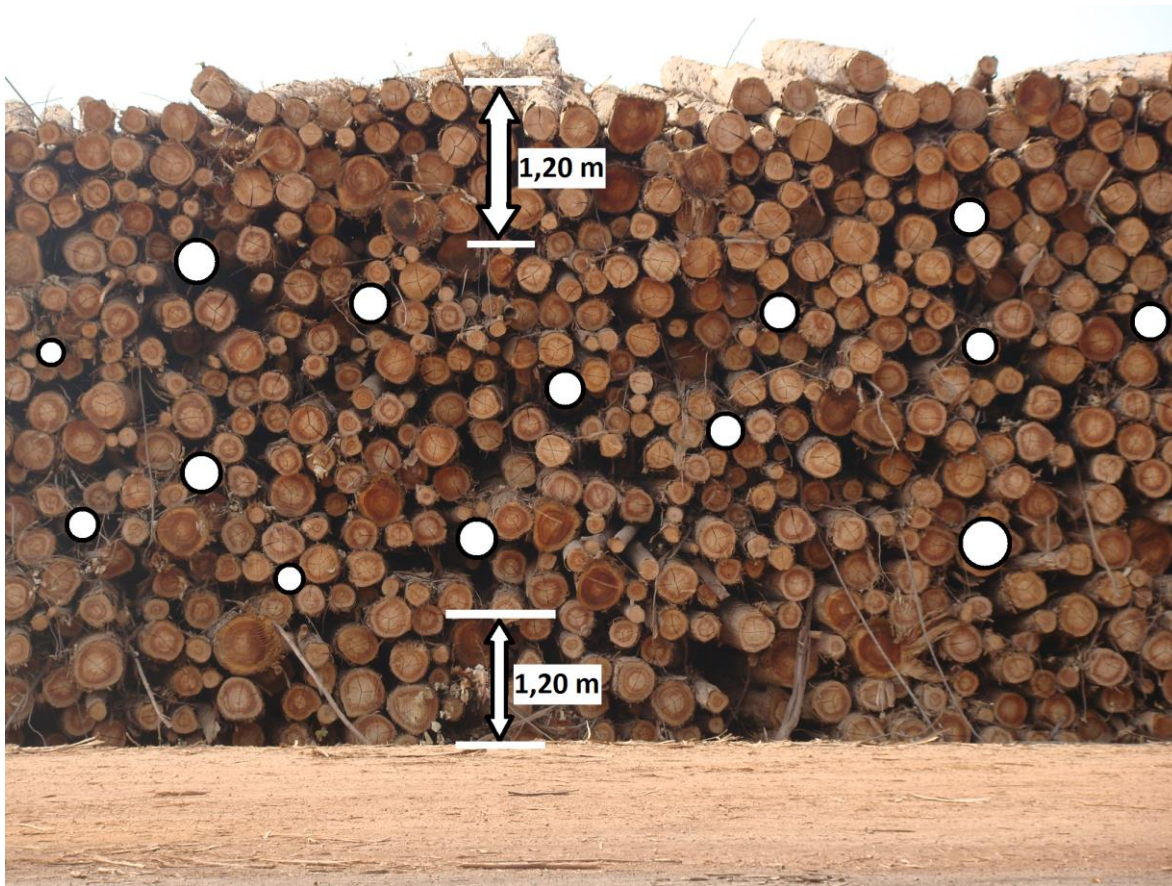


Figura 3.5 – Procedimento para escolha aleatória das toras que fornecem discos de madeira a serem utilizados no processo de carbonização em laboratório

Devido às dimensões de uma tora, 3 metros de comprimento e 20 cm de diâmetro em média, o forno seria impossível na mufla do LTCM. Sendo assim, parte destas toras foram colhetadas. No intuito de espelhar o processo real, onde várias toras (diferentes características) são enfornadas, devem-se coletar pequenas partes de diversas toras. Então, foram cortados discos de 5 cm de espessura, a partir de 1 metro da extremidade, Fig. 3.6.

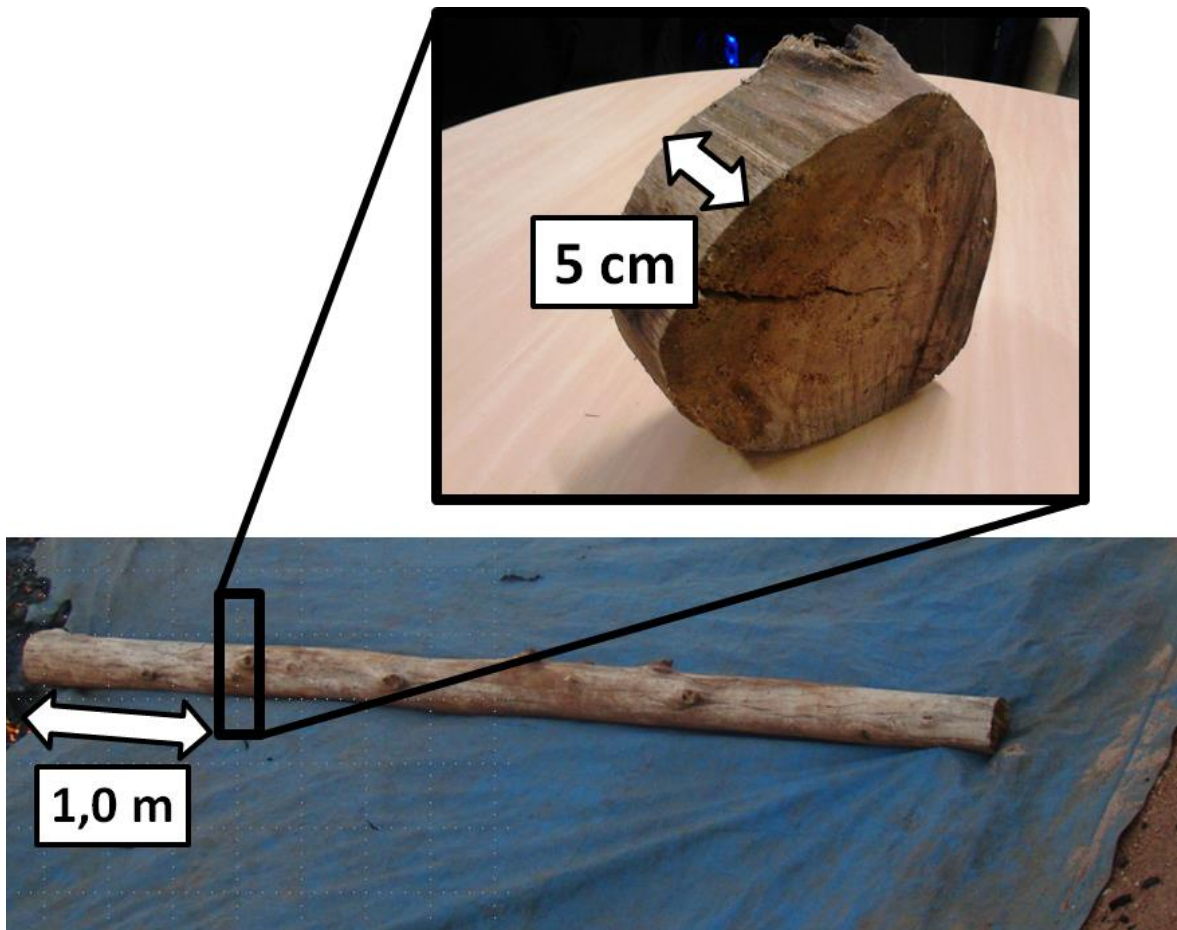


Figura 3.6 – Representação da metodologia de coleta de um disco de madeira para sua utilização no processo de carvoejamento em escala laboratorial

No processo experimental realizado em laboratório a massa de madeira enfiada e os diâmetros das amostras são bem inferiores às de um processo real, que chega a enfiar cerca de 100 toneladas em toras de madeira com diâmetros que variam, na maioria dos casos, de 10 a 30 cm. Já em laboratório foram enfiados aproximadamente 0,3kg de madeira a cada ciclo de produção de carvão.

Em laboratório os discos foram cortados em pequenos pedaços, 2,5 cm em média, e todos misturados entre si, espelhando-se no procedimento real Fig. 3.7.



Figura 3.7 – Amostras de madeira da espécie *Eucalyptus urophylla* utilizadas no processo de carbonização da madeira em laboratório

No laboratório, as amostras foram estocadas dentro de uma caixa, em uma sala fechada, sem que houvesse exposição à luz solar ou umidade e chuva. Consequentemente, a umidade pode ser bem diferente da encontrada no processo real. Sendo assim, para a realização dos testes, foi medida a umidade das amostras de madeira.

Posteriormente, o próximo passo consistiu em introduzir as amostras de madeira dentro da mufla (forno experimental) para que iniciar a carbonização. Como a mufla não possuía vedação suficiente, a madeira estaria exposta a quantidades elevadas de oxigênio, o que impediria o processo de pirólise (atmosfera nula ou com baixas quantidades de oxigênio) e o transformaria em queima da madeira. Nesse intuito, foi construída uma carcaça cilíndrica de 20 cm de diâmetro e 20 cm de altura, com um volume nominal de aproximadamente 0,06 m³ e estrutura em aço carbono, capaz de resistir a temperaturas

superiores a 1000°C (Fig. 3.8). Tal carcaça metálica, introduzida na mufla de resistências elétricas capaz de fornecer a energia necessária para o processo de carbonização.



Figura 3.8 – (a) mufla de resistências elétricas; (b) carcaça metálica utilizada no armazenamento da madeira; (c) carcaça no interior da mufla no processo de carbonização da madeira

Diversos estudos mostram a influência da temperatura no processo de carvoejamento. Um rápido aquecimento e resfriamento podem levar a mudança de características físicas, como a friabilidade do carvão vegetal (TRUGILHO e SILVA, 1998). Já temperaturas altas ou baixas influenciam diretamente na composição química do carvão vegetal, afetando em parâmetros como composição dos materiais voláteis, carbono fixo (OLIVEIRA, 2009). Além disso, tanto o tempo de duração de um ciclo, e altas ou baixas temperaturas no processo, pode atenuar até mesmo a quantidade do produto final, ou seja, proporcionar ganhos ou perdas no rendimento gravimétrico, parâmetro no qual está diretamente associado à rentabilidade da empresa. Este tema terá uma maior ênfase e será tratado com detalhamento no Capítulo V.

Conectado a toda essa estrutura (mufla e carcaça metálica), está o sistema de exaustão dos gases resultante do processo de carbonização, que possui uma tomada para a coleta do biogás. Inicialmente, foi pensado em projetar um sistema de exaustão no qual fosse provido por um sifão no qual teria água. Este possibilitaria que o biogás excedente fosse lavado (para que o metano e outras substâncias presentes pudessem ser absorvidas) antes de ser descartado à atmosfera. Este procedimento teria por fim a redução dos desagradáveis odores e ardor nos olhos causados pelos gases (Fig. 3.9).

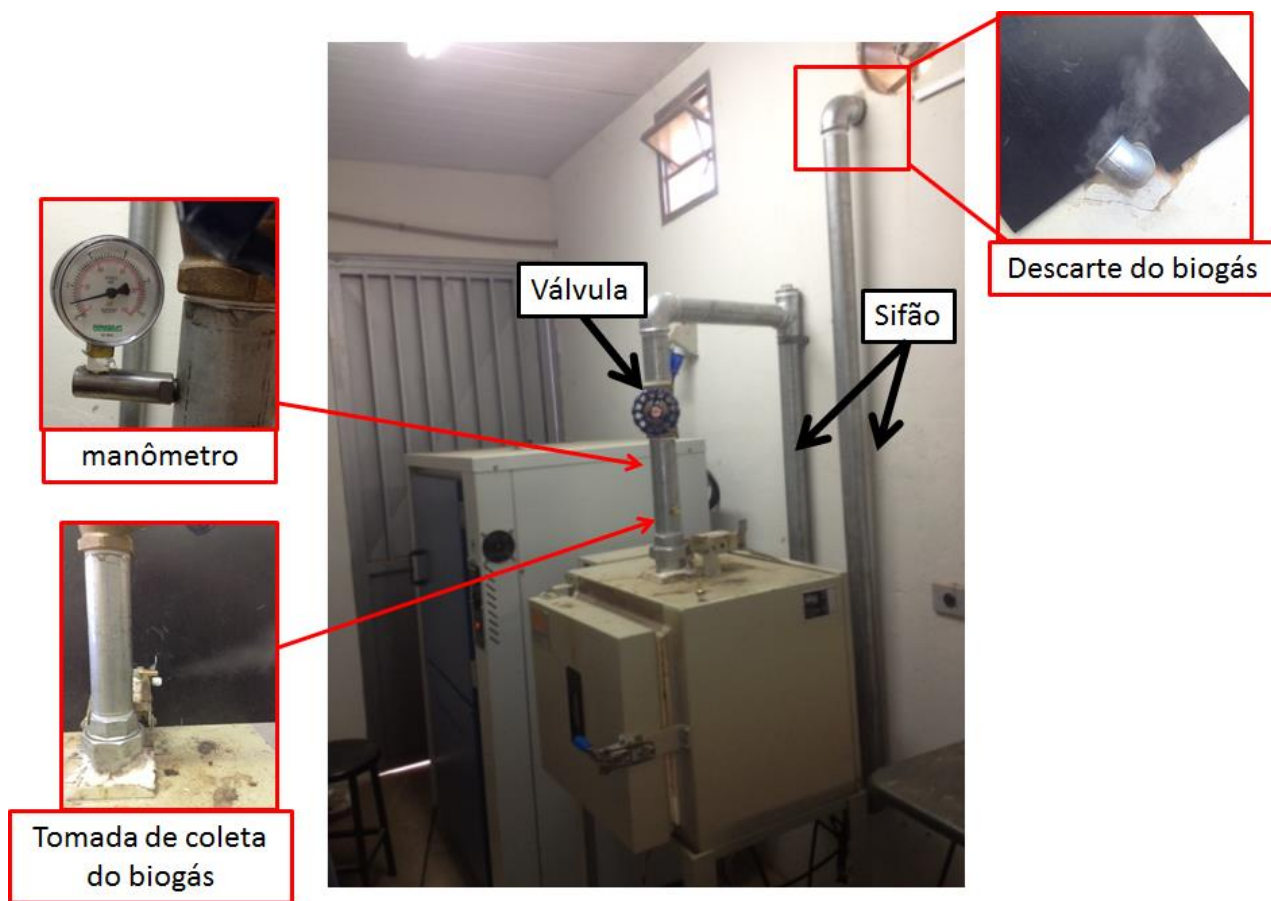


Figura 3.9 – Sistema de exaustão do biogás

Entretanto, o sistema de lavagem dos gases excedentes foi inviável, visto a necessidade de medir a vazão da fumaça resultante do processo. A Figura 3.10 esboça a adaptação do gasômetro ao final da linha de exaustão dos gases que faz a medição da fumaça limpa e fria.



Figura 3.10 – Gasômetro ao final do sistema de exaustão dos gases

3.2 – Montagens do sistema de coleta do Biogás

Para a coleta e análise do biogás tornou-se necessário montar um sistema de coleta compatível com normas e técnicas internacionais vigentes, AM0041 e AMSIII.K. Para isso foi adquirido um conjunto de equipamentos, todos certificados pelo INMETRO (Fig. 3.11):

- Ciclone – separar substâncias de densidades maiores;
- Filtro – reter particulados que ainda se encontram no biogás;
- Erlenmeyer – armazenar as substâncias decantadas pelo ciclone;
- Impinger – retirar a umidade do biogás;
- Gasômetro – medir a vazão do biogás

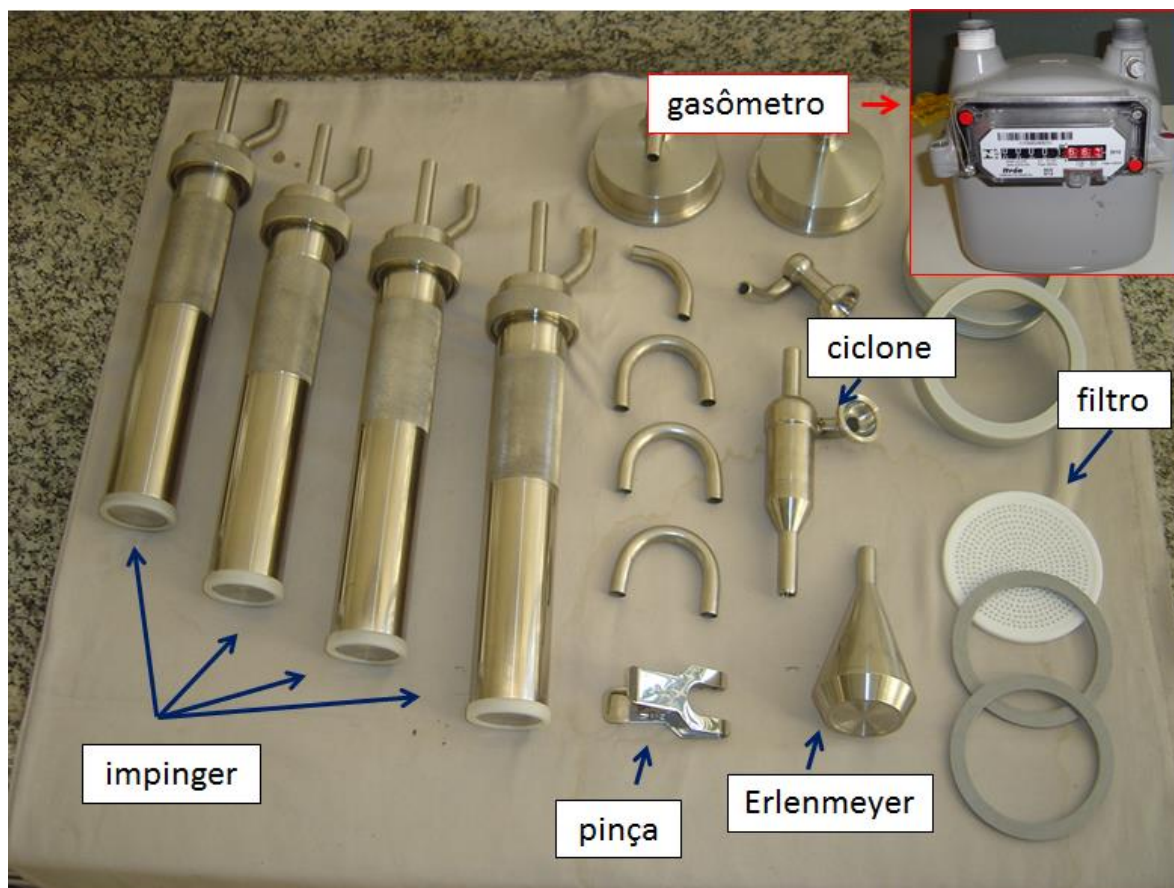


Figura 3.11 – Equipamentos necessários para a realização da coleta do biogás

A montagem do sistema de coleta do biogás obedece à estrutura apresentada pelo esquema da Fig. 3.12.

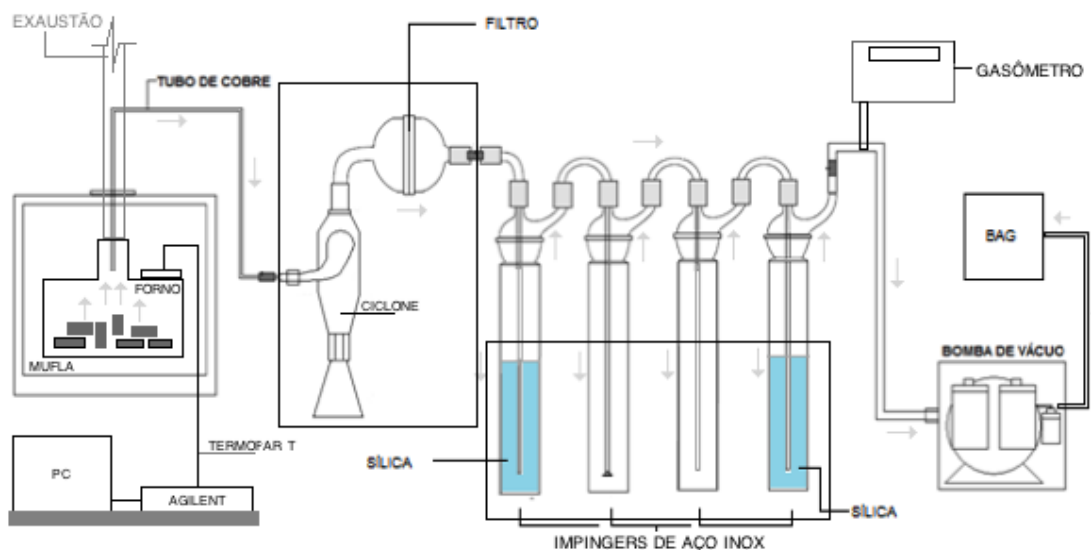


Figura 3.12 – Esquema da montagem experimental para a coleta do biogás

Assim, baseada na seguinte configuração, foi montado o sistema para coleta do biogás em laboratório (Fig. 3.13).

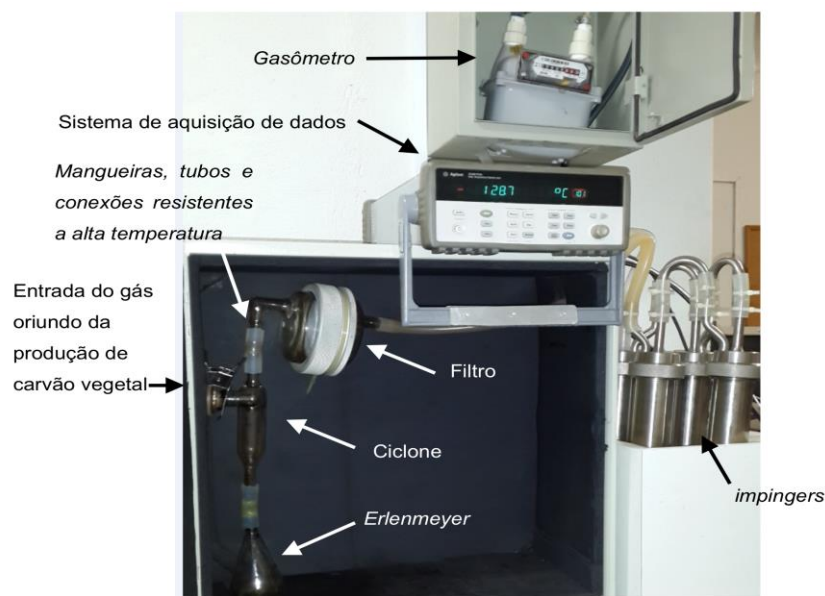


Figura 3.13 – Montagem do sistema de coleta do biogás no LTCM

Devido às temperaturas elevadas no processo de carbonização da madeira (no interior da mufla, a temperatura chega a atingir valores superiores a 700°C devido à

radiação das resistências elétricas), para a construção desta bancada, grandes dificuldades foram enfrentadas. Os principais entraves foram na obtenção de materiais, principalmente de baixo custo, que resistem a tais temperaturas como colas, silicone, bicos, conexões e juntas de vedação do canal de exaustão dos gases. Nesse intuito, diversos tipos de materiais foram improvisados para tais funções, podendo estes vir a contribuir em possíveis fontes de erros quanto à medição da vazão.

A produção de carvão vegetal resulta na liberação de vários componentes ao longo do seu processo que causam odores desagradáveis e ardor nos olhos. Sendo assim, mesmo que a produção de carvão vegetal aconteça em pequena escala (nível de laboratório com apenas 0,3kg de madeira) o ideal é que esta bancada fosse isolada ou mantida a uma distância significativa do laboratório e estudantes que frequentam o mesmo. Como isto não pode ocorrer devido às limitações estruturais, exaustores foram instalados no laboratório para amenizar os efeitos da produção no conforto laboral da equipe de trabalho.

Todavia, depois de montada a bancada experimental com o sistema de produção de carvão vegetal, o sistema de exaustão dos gases e o sistema destinado à coleta do biogás, pôde-se seguir uma nova fase da tese, a fase de análises cromatográficas do biogás produzido. Para isso, equipamentos foram adquiridos pelo LTCM, e também alguns fatores ainda devem ser considerados e normas devem ser respeitadas para que as análises possam ter validade científica. O próximo capítulo apresenta em detalhes os procedimentos para coleta do biogás, o sistema de armazenamento e a utilização do cromatógrafo, aparelho necessário para realizar análises relacionadas à composição do gás.

CAPÍTULO IV

CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO E PROCEDIMENTOS DE COLETA DO BIOGÁS

Neste capítulo serão tratadas as precauções que deverão ser tomadas para que se possa fazer a coleta do biogás de forma regular e seguindo as normas vigentes para uma maior aceitação científica deste trabalho. Em vista disso, além das técnicas de coleta do biogás serão apresentados os equipamentos utilizados na análise cromatográfica, para calibração e os resultados obtidos e a padronização da injeção das amostras no cromatógrafo..

Tais análises cromatográficas do biogás foram realizadas no LTCM, utilizando de um cromatógrafo adquirido por meio de um projeto de pesquisa em parceria com o CNPq. O cromatógrafo FID/TCD modelo SHIMADZU GC-2014 está equipado com um detector FID (*Flame Ionization Detector*) que analisa hidrocarbonetos (C_xH_y).e um detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) fundamental para análise de gases como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, todos causadores do efeito estufa. Na Figura 4.1 é apresentado o cromatógrafo utilizado interligado a um aplicativo gráfico.

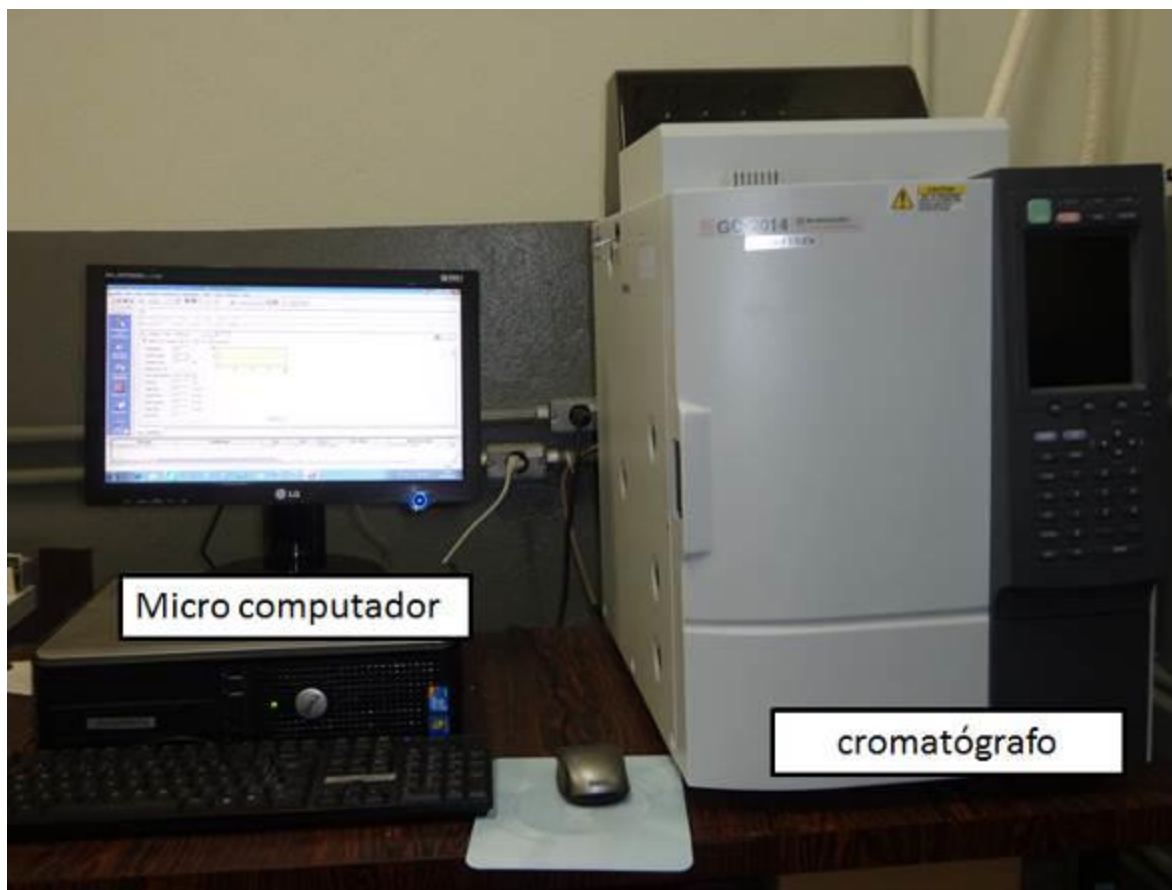


Figura 4.1 – Cromatógrafo FID/TCD modelo SHIMADZU GC-2014 interligado a um aplicativo gráfico capaz de fornecer informações da amostra ao usuário

Recorrendo a bibliografia sobre a composição do biogás (SILVA, 1998), pode ser visto que sua composição básica é predominantemente constituída por metano, dióxido de carbono, poucas concentrações de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Já GOMES e OLIVEIRA. (1980), BRITO e BARRICHELO (1981) e FERREIRA (2000) quantificaram e apresentaram valores de concentrações de gases não condensáveis (GNC) que variam em torno de 2% de hidrogênio, 30% de monóxido de carbono, 60% pelo dióxido de carbono, 3% pelo metano, 2% constituído pelo restante dos gases. É interessante ressaltar que em cada trabalho foi utilizado um tipo diferente de madeira, podendo ser este um dos principais fatores das variações entre os trabalhos citados anteriormente.

Fundamentado na literatura, o biogás, em quase sua totalidade, é constituído basicamente por metano – CH_4 , monóxido de carbono – CO e dióxido de carbono – CO_2 .

Sendo assim, estes três componentes do gás, foi escolhido como objeto de estudo deste trabalho.

Sendo assim, o cromatógrafo adquirido para os trabalhos realizados pelo LTCM, está equipado por um TCD (detector de condutividade térmica) que possui uma coluna capaz de detectar metano, monóxido e dióxido de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Porém, o hidrogênio, também presente no biogás, é utilizado neste equipamento como gás de arraste, sendo ele não detectado nas análises ocorridas. A coluna sugerida pela empresa para tais análises é a CarboxenTM-1010 PLOT Capillary GC Column 30 m, 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. Também o cromatógrafo é equipado por um FID (detector de ionização por chama), sendo este adaptado com a mesma coluna do TCD.

4.1 – Procedimentos para as Calibrações do Cromatógrafo

4.1.1 – Ajuste dos parâmetros: definição do Método Cromatográfico Padrão

Com o objetivo de desenvolver uma metodologia experimental para a quantificação dos gases provenientes da carbonização da madeira, como foco principal no metano (CH₄), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂ respectivamente), aplicada na produção de carvão vegetal em laboratório, viu-se a necessidade de desenvolver um método cromatográfico para mensurar a concentração destas substâncias nas amostras coletadas no processo.

Para o desenvolvimento do método cromatográfico, alguns parâmetros deveriam e foram ajustados e padronizados, tais como: temperatura do injetor, da coluna, do FID e TCD, tempo de coluna, injeção da amostra e definição do gás de arraste.

Fundamentados em estimativas fornecidas durante um treinamento técnico realizado no LTCM, pela representante da empresa SINC fornecedora da SHIMADZU (fabricante do cromatógrafo) no Brasil, foram então estipulados os valores iniciais para tais parâmetros especificados anteriormente. No intuito de visualizar uma resposta inicial, foram retiradas amostras de um cilindro contendo um gás padrão com os três componentes de interesse

deste trabalho (CH_4 , CO e CO_2) e suas respectivas concentrações volumétricas conhecidas, e foram injetadas no cromatógrafo. Por meio de um aplicativo computacional *GC Solutions* (fornecido pelo fabricante do cromatógrafo, SHIMADZU) pode-se visualizar os resultados fornecidos pelo cromatógrafo. A Figura 4.2 apresenta o comportamento dos picos para algumas configurações dos parâmetros ajustados inicialmente:

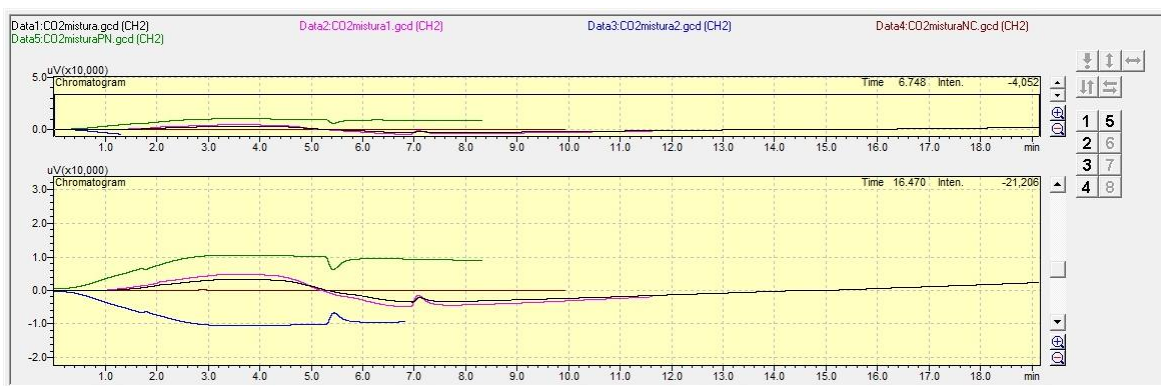


Figura 4.2 – Comportamento dos picos em função dos parâmetros ajustados inicialmente

Analisando a Fig. 4.2, é possível observar que as formações dos picos aconteceram de forma totalmente aleatórias. Em algumas análises das áreas, elas chegam a intercalarem (monóxido com dióxido de carbono) não podendo diferenciar os picos de acordo com o tempo, não apresentando valores que possam ser confiáveis, e consequentemente atribuindo um erro significativo às medições para o estudo. No entanto, os valores iniciais estipulados para os parâmetros foram mudados a fim de realizar uma nova análise. Eis que por meio de técnicas de tentativas e erros pôde-se chegar a valores para cada parâmetro até que o método final fosse determinado. Assim foram definidos os parâmetros para o Método Cromatográfico Padrão, que foi mantido e utilizado em todas as análises deste trabalho. A Figura 4.3 mostra a análise de uma injeção utilizando o Método Cromatográfico Padrão, com os valores dos parâmetros já estabelecidos.

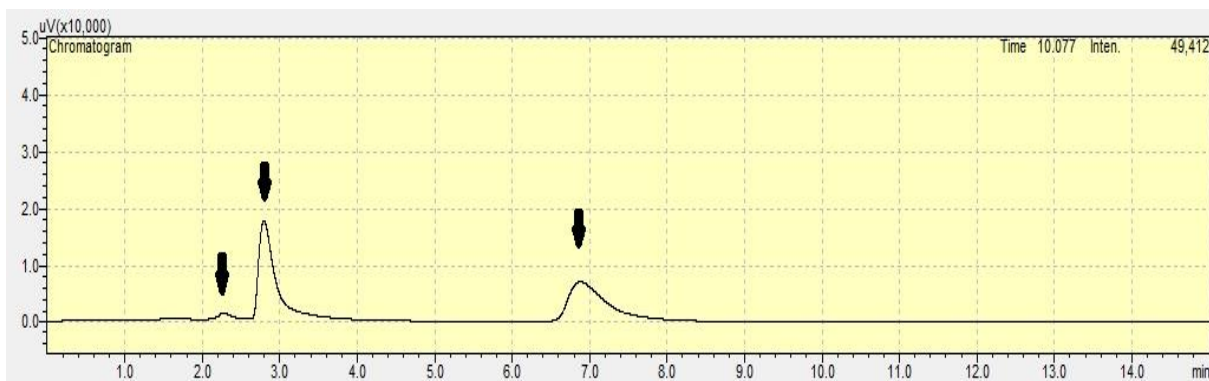


Figura 4.3 – Comportamento dos picos com os ajustes finais já determinados

É possível observar nitidamente, pela comparação da Fig. 4.3 com a Fig. 4.2, que os dois picos iniciais antes sobrepostos, agora se encontram mais afastados. Também é possível observar que com estes valores dos parâmetros do Método Cromatográfico Padrão foi possível realçar mais dois picos que antes não haviam sido esboçados.

A Tabela 4.1 expressa os valores finais dos parâmetros adotados para o Método Cromatográfico Padrão utilizado em todas as análises desse trabalho.

Tabela 4.1 – Parâmetros finais utilizados para a definição do Método Cromatográfico Padrão

Temperatura [°C]			
Injetor	200	Tempo de coluna	20 min
Coluna	40	Injeção da amostra	500 µL
FID	240	Gás de arraste	Hidrogênio pureza 99,999
TCD	240		

A partir da definição do Método Cromatográfico Padrão, é possível definir os componentes que compõe o biogás a partir da área e do tempo de retenção na análise cromatográfica. No entanto, alguns cuidados e procedimentos foram seguidos e se encontram-se detalhados no próximo tópico.

4.1.2 – Identificação dos componentes do biogás de acordo com o tempo de retenção

Ainda analisando as Figs. 4.2 e 4.3, apesar da determinação do Método Cromatográfico Padrão, ainda não é possível identificar quais compostos estão presentes na amostra injetada. É de grande interesse compreender quais elementos estão relacionadas aos respectivos picos. Pôde ser visto também que cada pico tem o seu respectivo tempo de retenção, então este outro fator teve que ser observado com relevância. Nesse intuito, o próximo passo consiste em relacionar os picos com os compostos.

Porém, para solucionar tal problema, a maneira escolhida, foi injetar gases puros no cromatógrafo e observar o tempo de retenção dos picos e só a partir de então, relacionar os picos a uma mistura padrão injetada.

Foi retirada de um cilindro de monóxido de carbono com concentração volumétrica conhecida, 99,5% de CO, certa quantidade do gás por meio um *bag Tedlar Stock* equipado com uma válvula *Roberts* e uma união *JACO* com *septum*. Imediatamente depois de o gás ser coletado, utilizando-se de uma microseringa *Hamilton Gastight LTN 81343*, apropriada para cromatografia a gás com agulha fixa tipo 5, com ponta em *Teflon*, foi retirada do *bag Tedlar* uma amostra, que injetada no cromatógrafo, foi capaz de fornecer a informação do tempo de retenção do pico relacionado ao gás injetado.

Todo este procedimento foi repetido e os tempos de retenção sempre apresentaram a mesma resposta. Na Figura 4.4 é mostrado o tempo de retenção do pico relacionado a análise do gás monóxido de carbono.

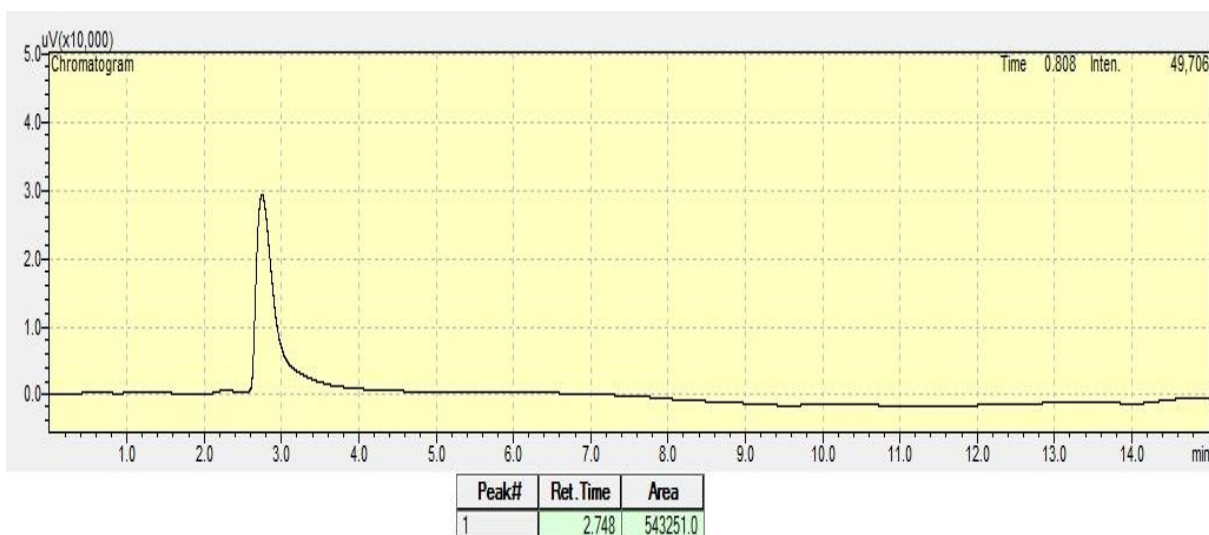


Figura 4.4 – Pico formado pela análise cromatográfica de uma amostra de monóxido de carbono (concentração de 99,5%)

Observando a Fig. 4.4 é notório que o tempo de formação do pico desenvolvido pela análise cromatográfica de uma amostra de monóxido de carbono (concentração volumétrica de 99,5%) corresponde a 2,8 minutos (vale ressaltar que foi utilizado o hidrogênio como gás de arraste, sendo assim, a concentração do gás injetado dentro da coluna não é a mesma). No entanto só foi possível observar o aparecimento do pico de um (CO) dos três componentes presentes no biogás. Então é necessário identificar o tempo de retenção dos dois outros componentes (CH_4 e CO_2).

Seguido o mesmo procedimento, anteriormente descrito, porém agora, utilizando de *bags Tedlar*, cada um contendo um gás puro (metano a 99,95% e dióxido de carbono a 99,99%), foi realizada outras análises com repetição a fim de identificar os tempos de retenção destes componentes também presentes no biogás. As Figuras 4.5 e 4.6 expressam o os picos relacionados com o tempo de aparecimento de cada um dos componentes em questão.

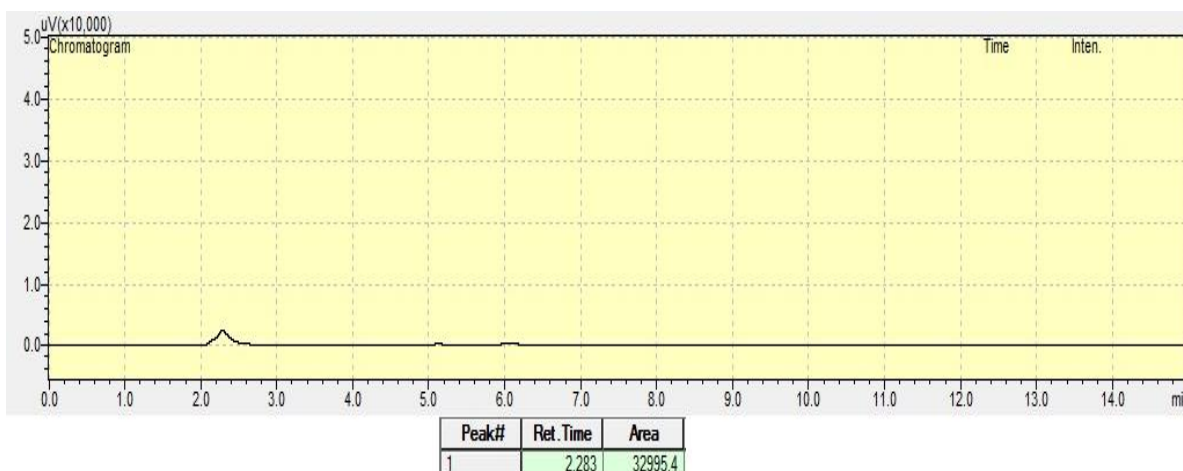


Figura 4.5 – Pico formado pela análise cromatográfica de uma amostra de dióxido de carbono (concentração de 99,99%)

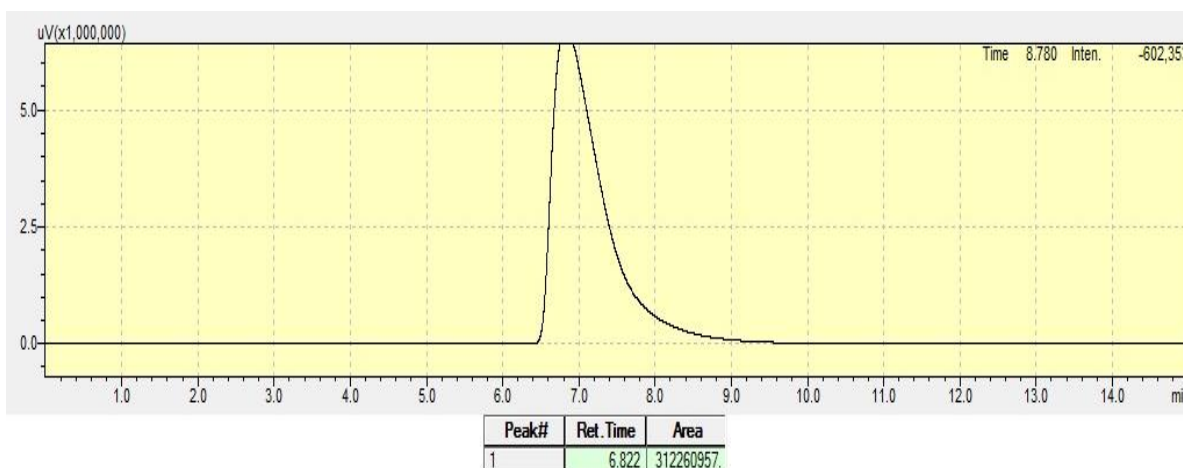


Figura 4.6 – Pico formado pela análise cromatográfica de uma amostra de metano (concentração de 99,5%)

Pela Figura 4.5 é claramente possível identificar que o tempo de formação do pico desenvolvido, ou simplesmente tempo de retenção da amostra contendo dióxido de carbono corresponde a 2,2 minutos. Já a Fig. 4.6, mostra que o tempo de retenção para o metano consiste em 6,8 minutos. Os tempos apresentados correspondem a valores aproximados, pois quando o procedimento foi realizado outras vezes estes valores oscilaram na ordem de 10^{-1} segundo, ou seja, muito próximo aos valores apresentados. Entretanto, é importante ressaltar que o tempo de retenção de um determinado componente é independente de sua

concentração na amostra injetada, ou seja, o tempo de retenção é exclusivamente dependente do Método Cromatográfico Padrão.

Com base nas três últimas figuras apresentadas, foi possível construir a Tabela 4.2, na qual expressa os tempos de retenção dos picos nas análises cromatográficas realizadas com os três componentes, CH₄, CO e CO₂, com concentração percentual volumétrica a 99,95%, 99,5% e 99,99% respectivamente.

Tabela 4.2 – Tempo de retenção de três componentes do biogás

Substância	tempo [s]
Dióxido de carbono – CO ₂	±2,2
Monóxido de carbono – CO	±2,8
Metano – CH ₄	±6,8

Identificados o momento da retenção de cada um dos picos, tem-se como próximo passo, ajustar três equações analíticas referentes à calibração, uma para cada composto de interesse, a fim de mensurar quantitativamente suas concentrações volumétricas em uma amostra de biogás.

4.1.3 – Procedimentos metodológicos para o ajuste das equações analíticas referentes à calibração: Metano (CH₄), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂)

Recorrendo novamente as Figs. 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, é visto que em todas elas, o cromatógrafo responde apresentando valores das áreas em tensão por unidade de tempo (μV.s). Diante disso, vê-se a necessidade de expressar esta área em concentração volumétrica, portanto, deve-se calibrar o equipamento para tal função. Para esse feito, utilizou-se dos seguintes materiais (Fig. 4.7):

- Três *bags Tedlar* com gases puros – destinados à calibração do cromatógrafo.
- Dois cilindros de mistura padrão – destinado à calibração do cromatógrafo;
- Microseringa com capacidade para 1 ml – utilizada para retirar amostra do *bag* e inserção no cromatógrafo.

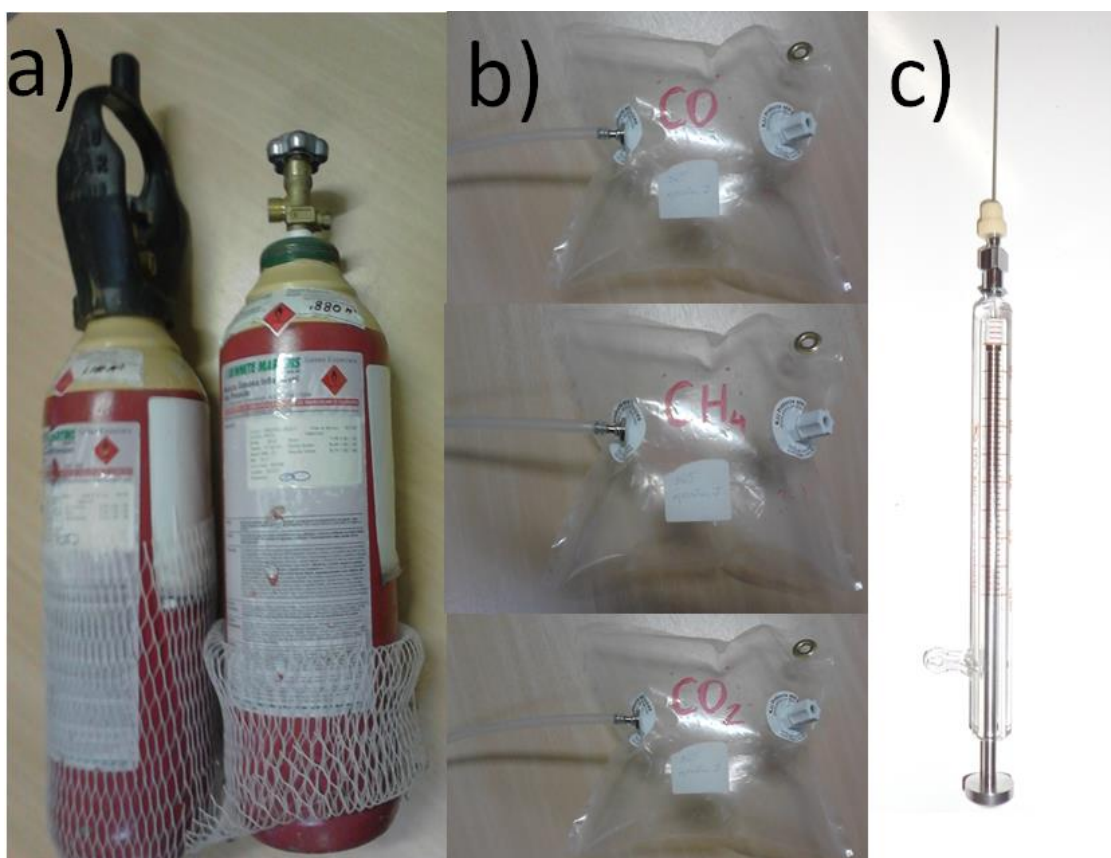


Figura 4.7 – (a) cilindros de mistura padrão contendo os compostos de interesse, CH_4 , CO e CO_2 ; (b) *bags Tedlar* contendo gases puros, CH_4 , CO e CO_2 ; (c) microsseringa de 1,0 ml

Diante da necessidade de construir as três equações analíticas referentes à calibração, pontos experimentais deverão ser adquiridos, baseados na injeção de amostras com diferentes concentrações de gás. Diante disso, foi estipulada que a primeira equação analítica a ser desenvolvida será a do metano. Logo, o primeiro ponto experimental adquirido, teve como intenção determinar o máximo valor da concentração do metano.

De posse de um *bag Tedlar* com o gás metano puro recém-coletado de um cilindro ($\text{CH}_4 = 99,95\%$), retirou-se imediatamente uma quantidade de 500 μL (como definida no Método Cromatográfico Padrão com uma microsseringa e em seguida foi injetada no cromatógrafo, que apresentou uma resposta em termos de tensão por unidade de tempo ($\mu\text{V.s}$). Decerto que na amostra contida na microsseringa havia somente o componente metano, pode-se afirmar que o valor apresentado pelo cromatógrafo tido como tensão pelo tempo corresponde a uma concentração volumétrica de 99,95% (Fig. 4.8).

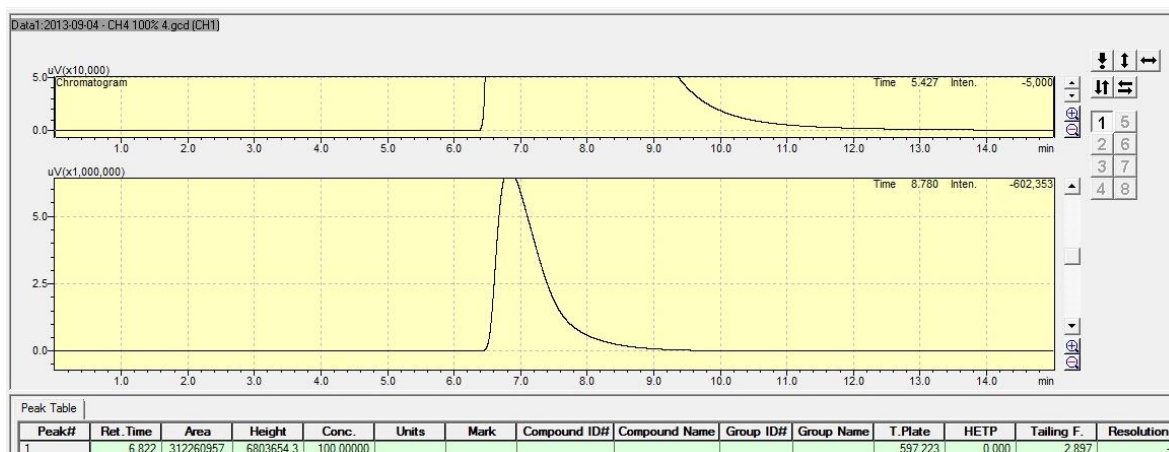


Figura 4.8 – Medida do valor da área (μVs): resultado da injeção de uma amostra de 500 μL de metano puro para uma concentração volumétrica de 99,95%

A Figura 4.8 exemplifica a resposta do aplicativo computacional à injeção do componente metano em concentração de 99,95%. Pode-se observar o tempo de retenção da amostra (formação do pico) em 6,8 minutos e também os valores de área em μVs . Por conseguinte, conhecida a área formada pelo gás com 99,95% de metano e, adotando o ponto “zero” como referência, foi definida a equação analítica para o gás que correlaciona área e concentração de gás. A equação analítica foi posteriormente aferida e validada a partir da injeção de gases com concentração de metano variável - 9,945% e 33,950% - Fig. 4.9.



Figura 4.9 – Detalhe da descrição dos rótulos dos Cilindros 1 e 2 respectivamente

A Figura 4.9 mostra a concentração volumétrica de um cilindro que possui três componentes em sua mistura padrão, CH_4 , CO e CO_2 . Os cilindros, adquiridos da empresa White Martins, armazenam uma quantidade de mistura conhecida e possuem os seguintes percentuais volumétricos:

- Cilindro 1 (9,945% de CH_4 , 49,970% de CO e 40,080% de CO_2)
- Cilindro 2 (33,950% de CH_4 , 33,010% de CO e 33,040% de CO_2)

Já os gases contidos nos *bags Tedlar* foram retirados de cilindros que armazenam uma quantidade de gás com pureza muito elevada apresentando os seguintes percentuais volumétricos (Fig. 4.10):

- *Bag Tedlar 1*: (99,5% de monóxido de carbono – CO , Fig. 4.10);
- *Bag Tedlar 2*: (99,99% de dióxido de carbono – CO_2 , Fig. 4.11),
- *Bag Tedlar 3*: (99,95% de metano – CH_4 , Fig. 4.12).



Figura 4.10 – Detalhe da descrição no rótulo do cilindro no qual foi coletado o monóxido de carbono a concentração volumétrica de 99,5%



Figura 4.11 – Detalhe da descrição no rótulo do cilindro no qual foi coletado o dióxido de carbono a concentração volumétrica de 99,99%



Figura 4.12 – Detalhe da descrição no rótulo do cilindro no qual foi coletado o metano a concentração volumétrica de 99,95%

Para minimizar possíveis incertezas associadas aos procedimentos experimentais, alguns cuidados foram tomados desde a preparação dos bags, coleta do gás e injeção do mesmo no Cromatógrafo.

O primeiro procedimento consistiu em encher um *bag Tedlar* com gás inerte, neste caso, para promover a limpeza dos equipamentos, utilizou-se o argônio com pureza de 99,999% (Fig. 4.13). Esta coleta deve ser descartada e este procedimento refeito por mais duas vezes, realizando a tríplice lavagem. Este procedimento tem como objetivo eliminar vestígios remanescentes dentro do *bag* (reutilizável). O segundo procedimento foi encher o *bag Tedlar* com o gás retirado de um dos cilindros com mistura padrão. Partindo para a próxima etapa, também se deve efetuar a tríplice lavagem da microseringa com um gás inerte (argônio) e só assim realizar o quarto passo, que consiste em efetuar a coleta da amostra por meio da microseringa, injeção da amostra no cromatógrafo e o ato de pressionar o botão “Iniciar” do cromatógrafo para que seja realizada a análise. Além disso, para a execução destes últimos passos alguns cuidados foram tomados. A coleta da amostra, a injeção no cromatógrafo e o ato de pressionar o botão “Iniciar”, tudo isso deve

ser realizado em um mínimo intervalo de tempo possível. Para isso, posiciona-se o *bag Tedlar* o mais próximo possível do local da injeção, coleta-se a amostra e, o mais rápido possível, deve-se realizar a injeção no cromatógrafo e pressionar o botão “Iniciar”. Dessa forma, minimiza-se problemas relacionados à contaminação do gás com ar atmosférico.



Figura 4.13 – Detalhe da descrição no rótulo do cilindro de argônio ultra puro, concentração volumétrica de 99,999%, no qual foi utilizado para a lavagem dos bags e da microseringa

Após a injeção, deve-se esperar por no mínimo 15 minutos para que os resultados sejam fornecidos pelo cromatógrafo, tempo este pré-estabelecido pelo Método Cromatográfico padrão. Então os procedimentos para injeção foram organizados por sete “passos”, sendo eles:

- Passo 1: Tríplex lavagem dos bags Tedlar com um gás inerte;
- Passo 2: Tríplex lavagem da microseringa com gás inerte;
- Passo 3: Coleta do gás por meio de bags Tedlar;
- Passo 4: Em posse do *bag Tedlar*, posicionar o mais próximo do cromatógrafo;

- Passo 5: Coleta da amostra por meio de uma microsseringa;
- Passo 6: Injeção do gás no cromatógrafo;
- Passo 7: Pressionar o botão “iniciar”.

Vale ressaltar que para os passos 4, 5 e 6 o executor do procedimento posicionou-se o mais próximo possível do equipamento e realizou as etapas em um menor tempo possível. A Figura 4.14, exemplifica o passo a passo descrito.

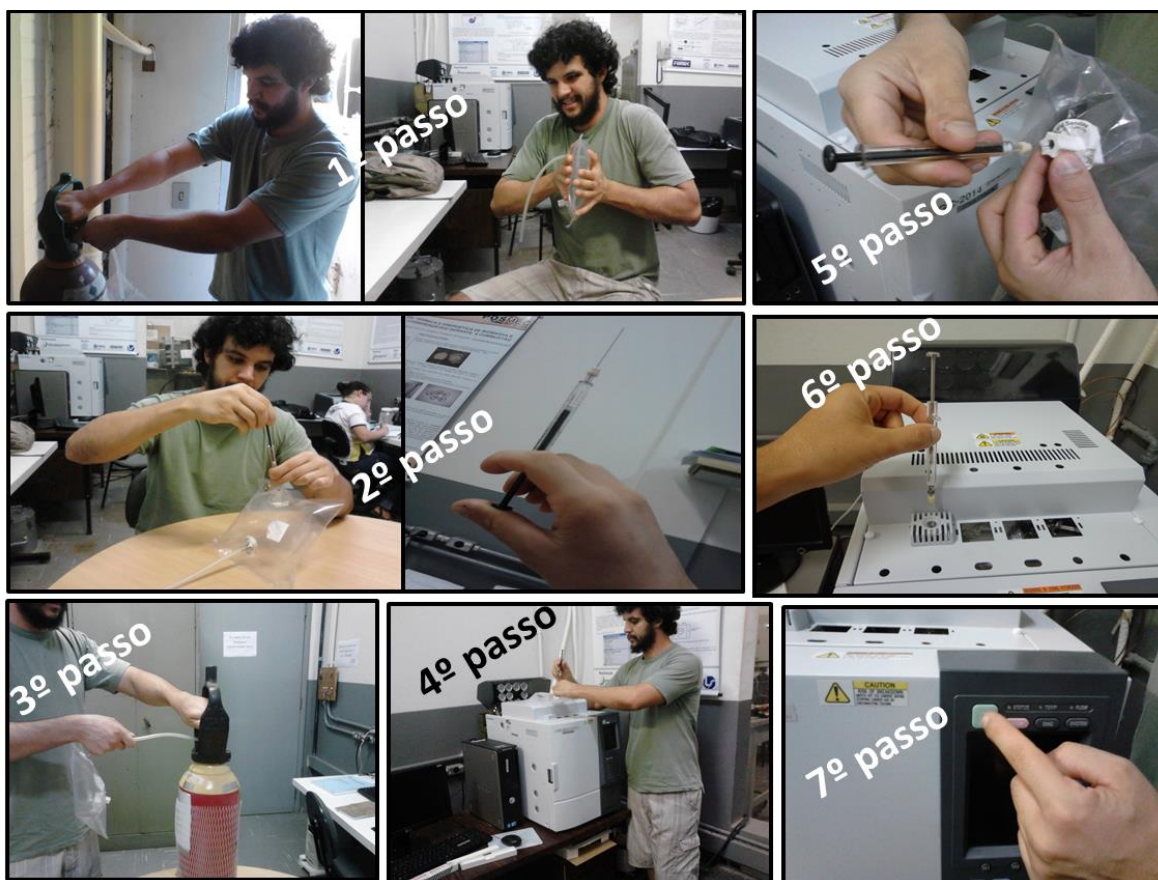


Figura 4.14 – Passo a passo para os procedimentos de coleta do gás à injeção da amostra no cromatógrafo

Todo o receio acerca do tempo em que uma amostra fica armazenada se deve às informações obtidas por meio da literatura. Num estudo realizado por BOHRZ (2010), o autor 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.

Para este estudo, imaginou-se coletar grandes quantidades de *bags* extraídos durante o processo de carbonização da madeira. No entanto, uma série de fatores, como o tempo das análises cromatográficas, surgiram como empecilhos. Os *bags* contendo o biogás retirado do processo ficaram estocados sem que houvesse um lugar adequado para armazenamento, como sugerido por BOHRZ (2010). Visto essa necessidade, surgiu então a necessidade de verificar a influência do tempo nas amostras de gás. Este tema é motivo do tópico 4.2 e foi tratado com maior relevância ainda neste capítulo.

Voltando a obtenção dos pontos intermediários da equação analítica, foi novamente tomado como base todos os procedimentos padrões descritos anteriormente. Dessa maneira, foi coletada do Cilindro 1, uma amostra do gás e em seguida injetada no cromatógrafo. Essa injeção teve como resposta valores de área (μ Vs) conforme mostrado pela Fig. 4.15.

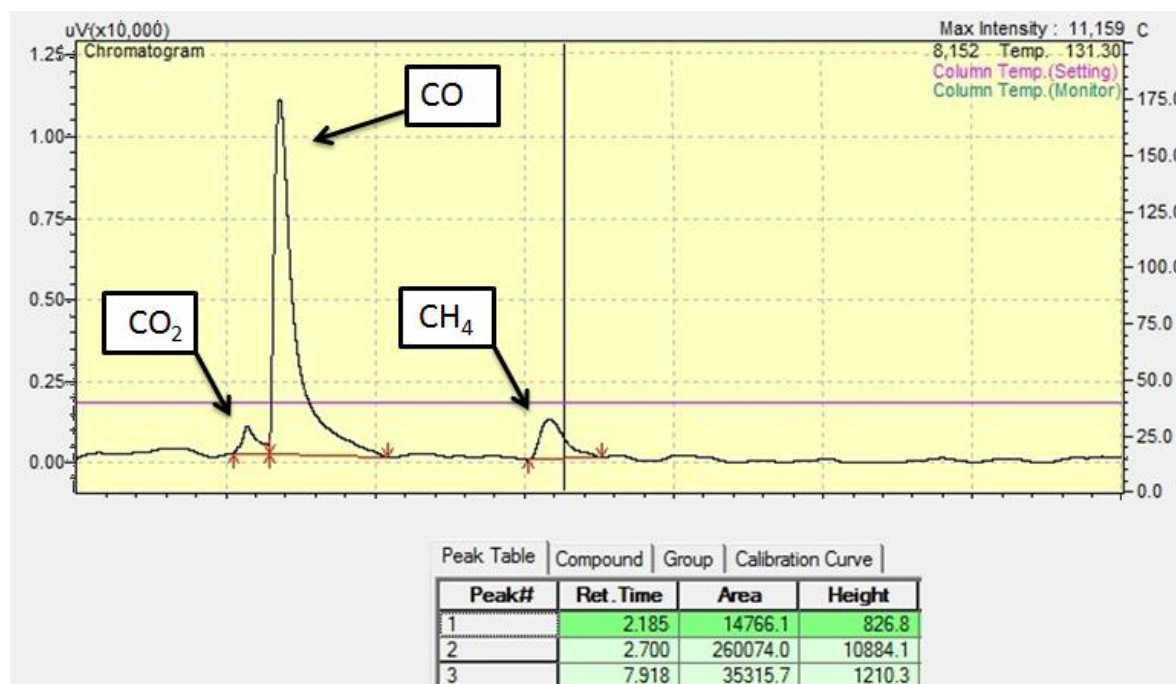


Figura 4.15 – Resultado obtido de uma amostra de gás padrão retirada do Cilindro 1

A Figura 4.15 faz com que seja possível visualizar e identificar os tempos de retenção de cada substância contida na amostra além de permitir também analisar os valores quantitativos de área (μVs) que são correspondentes a cada componente. Como em um primeiro momento a equação analítica de interesse é a do metano, deve-se então preocupar por hora somente com os valores correspondentes este.

Agora de posse do Cilindro 2, que também contém uma mistura padrão conhecida, porém, diferente do Cilindro 1, foi novamente coletada por meio de um *bag Tedlar* uma quantidade de mistura padrão, retirada uma amostra e injetada no cromatógrafo no intuito de conseguir o quarto ponto da equação analítica do metano. A Figura 4.16 esboça os valores para uma análise do gás contido no Cilindro 2.

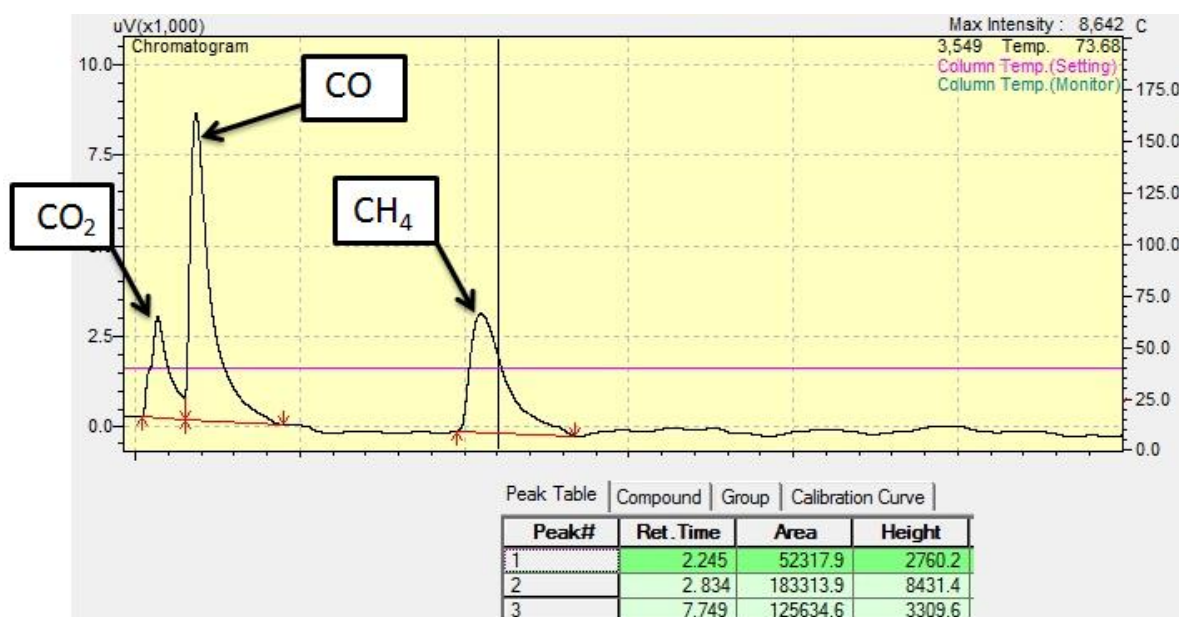


Figura 4.16 – Resultado obtido de uma amostra de gás padrão retirada do Cilindro 2

Analisando a Fig. 4.16 juntamente com os conhecimentos anteriormente adquiridos, pode-se perceber claramente o tempo de retenção do componente em questão, o metano. Também se pode retirar a informação quantitativa da área (correspondente à concentração volumétrica do gás). Tais informações foram usadas para validar as equações analíticas correspondentes a cada componente de interesse deste trabalho.

Todos estes procedimentos descritos foram repetidos sequencialmente, porém agora, para o ajuste das outras duas equações analíticas que ainda não foram tratadas nesse

estudo, monóxido e dióxido de carbono. É importante ressaltar que os valores quantitativos finais dos pontos pertencentes às equações de calibração ainda não foram definidos. Este tópico tem como objetivo apenas descrever uma prática metodológica para o ajuste e definição da equação analítica referente à calibração para os três principais componentes do biogás (CH_4 , CO , e CO_2). Contudo, o próximo tópico retrata a influência do tempo de estocagem dos gases em *bags Tedlar* e também o ajuste quantitativo das equações analíticas referentes aos componentes em estudo.

4.2 – Influência do tempo de armazenagem do gás em *bags Tedlar* e ajuste das equações analíticas cromatográficas para três componentes presentes no biogás

Para a realização das medições de três componentes presentes no biogás foram utilizados o detector FID para a análise do metano e o TCD para as análises do monóxido de dióxido de carbono. O FID, devido à especificação de sua coluna adquirida para este trabalho, tem capacidade de detectar apenas, entre os três componentes estudados, o metano, já com o sensor TCD é possível detectar todos os três componentes. Porém as análises realizadas que abordam o metano apresentaram uma maior estabilidade e precisão nas respostas quando efetuadas pelo detector FID. Sendo assim, todas as análises deste estudo envolvendo o componente metano, foram fundamentadas nas respostas fornecidas por este detector. Já as demais análises, do monóxido e dióxido de carbono, foram desenvolvidas baseadas na utilização do TCD.

4.2.1 – Metano

A limitação no tempo das análises cromatográficas, a grande quantidade de análises ou simplesmente o tempo de transporte do biogás retirado do processo de carbonização da madeira numa empresa do segmento até o laboratório de análises levam o ao surgimento de dúvidas relacionadas quanto ao tempo de estocagem do gás em recipientes apropriados ao armazenamento. Dessa forma, foi visto a necessidade de verificar a influência do tempo de estocagem do biogás em ambientes com parâmetros (temperatura, pressão e umidade) não controlados.

Providos de sacos de estocagem do tipo *bags Tedlar*, com válvulas de admissão e septo, foram realizadas análises da variação da concentração dos três componentes presentes no biogás, metano, monóxido e dióxido de carbono, em função do tempo de armazenagem. Nesse intuito, foram adquiridas quantidades significativas de metano a uma concentração volumétrica de 99,95%. Utilizando de uma microseringa cujas descrições já foram tratadas anteriormente, as amostras foram injetadas no cromatógrafo seguindo os procedimentos também já mencionados no item anterior, obtendo as respostas que podem ser vistas pela Tab. 4.3.

Tabela 4.3 – Análise do tempo de armazenagem de CH₄ em sacos de armazenamento do tipo *bag Tedlar Stock*

METANO - CH ₄		FID	TCD
Dia	Teste	Área x 10 ⁻⁶ [μVs]	Área x 10 ⁻³ [μVs]
1	1	326,452	674,866
	2	363,831	753,7468
	3	345,203	708,010
	4	312,261	644,493
	5	324,263	675,243
2	6	360,355	747,942
	7	378,560	781,728
	8	385,404	785,404
	9	337,209	692,432
	10	363,252	730,682
3	11	317,655	648,443
	12	273,551	570,100
	13	269,262	547,753
	14	291,894	594,477
	15	289,896	603,355
28	16	279,697	562,576
	17	262,596	523,281
	18	323,492	667,067
	19	337,239	783,101
	20	277,134	573,025
	21	321,595	729,806

Para a obtenção dos resultados apresentados pela Tab. 4.3, o metano foi armazenado num *bag* durante 28 dias. Contudo, durante os três primeiros dias sequenciais, foram retiradas deste *bag* cinco amostras por dia e suas análises cromatográficas foram realizadas, apresentando respostas tanto para o TCD quanto para o FID. Após este período o metano permaneceu armazenado por mais 25 dias e então mais seis análises foram realizadas.

Conforme pode ser observado, utilizando-se da Tab. 4.3, não foi apresentada variação considerável nos valores das áreas, mostrando que o *bag Tedlar* é uma solução positiva para o armazenamento desse componente, o metano. Entretanto, também se pode observar uma faixa de variação entre os valores das áreas de uma amostra para outra, mesmo quando realizadas no mesmo dia. Esta variação se deve a imprecisão na coleta e na injeção das amostras, sendo estas feitas manualmente e, utilizando uma microseringa com onde o tamanho da amostra injetada no cromatógrafo sendo 500 μL .

Devido ao fato dos valores expressados pela Tab. 4.3 apresentarem uma variação, estes foram tratados estatisticamente, utilizando o critério de Chauvenet por duas formas: uma conforme o dia de análise e outra de forma geral. Vale ressaltar que nos dois casos os valores amostrados foram considerados válidos pelo critério estatístico.

Para um melhor entendimento da Tab. 4.3, a Fig. 4.17 esboça a variação das áreas dos picos de CH_4 das análises realizadas pelo FID e a Fig. 4.18 das análises realizadas pelo TCD.

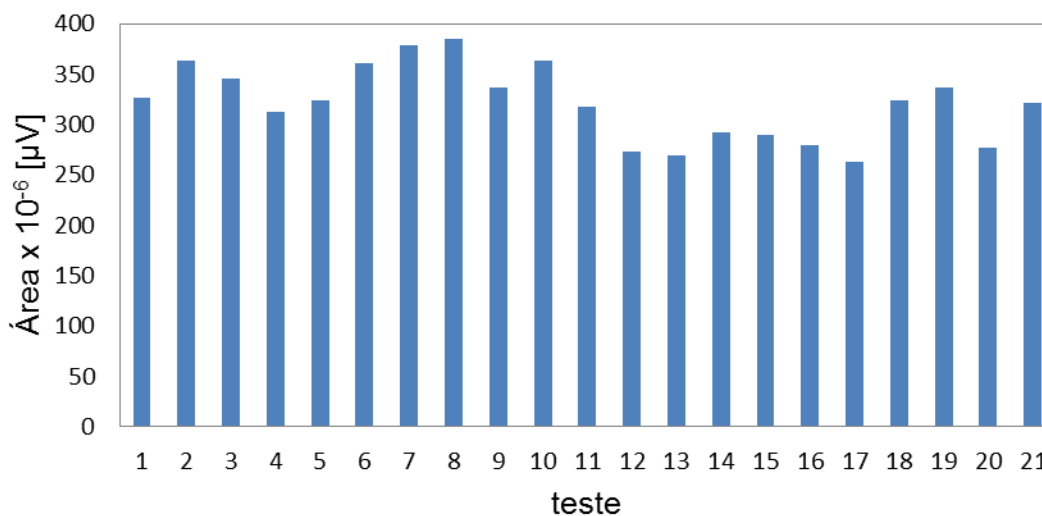


Figura 4.17 – Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tab. 4.3 e detector FID

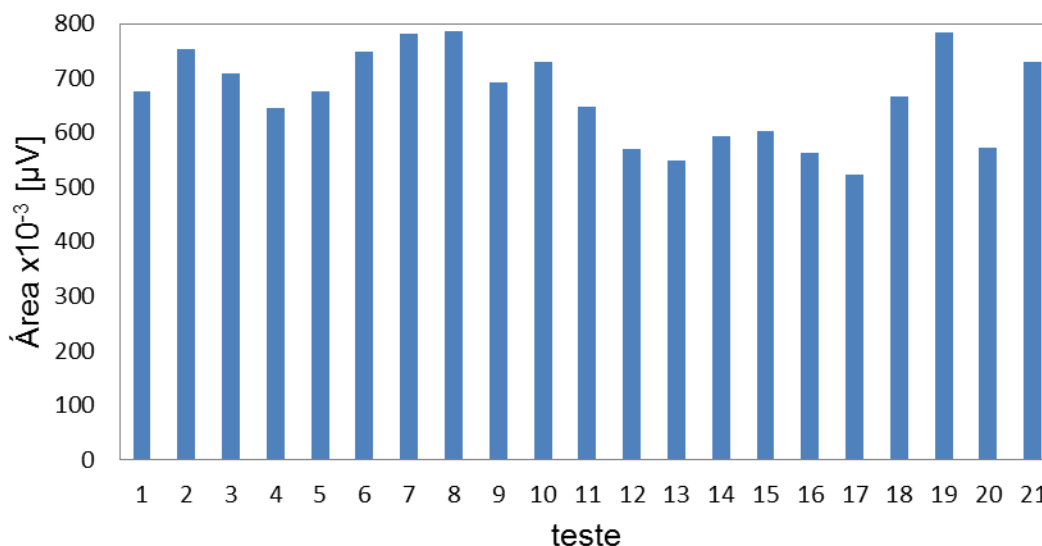


Figura 4.18 – Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tabela 4.3 e detector TCD

Para uma melhor compreensão das variações das áreas das amostras apresentadas pela Tab. 4.3 e as Figs. 4.17 e 4.18, foi construída a Tab. 4.4 que apresenta o desvio-padrão da área média e desvio-padrão com um intervalo de confiança em 95%.

Tabela 4.4 – Área média e desvio-padrão conforme dados apresentados na Tab. 4.3

	Área média $\times 10^{-6}$ [μVs]	Área média $\times 10^{-3}$ [μVs]	Desvio-padrão $\times 10^{-6}$ [μVs]	Desvio-padrão $\times 10^{-3}$ [μVs]
Dia	FID	TCD	FID	TCD
1	334,402	691,272	20,242	41,526
2	364,956	747,638	18,689	38,483
3	288,452	592,825	19,086	37,931
28	300,292	639,809	30,785	37,931

Por uma rápida análise da Tab. 4.4 na coluna do desvio-padrão foi possível perceber uma melhor estabilidade FID em detrimento ao TCD devido aos menores valores de variação em relação à média. A Tabela 4.4 pode ser esboçada graficamente apresentando os

mesmos resultados, as áreas médias e desvios-padrão conforme o dia das análises cromatográficas utilizando o sensor FID (Fig. 4.19) e o sensor TCD (fig. 4.20).

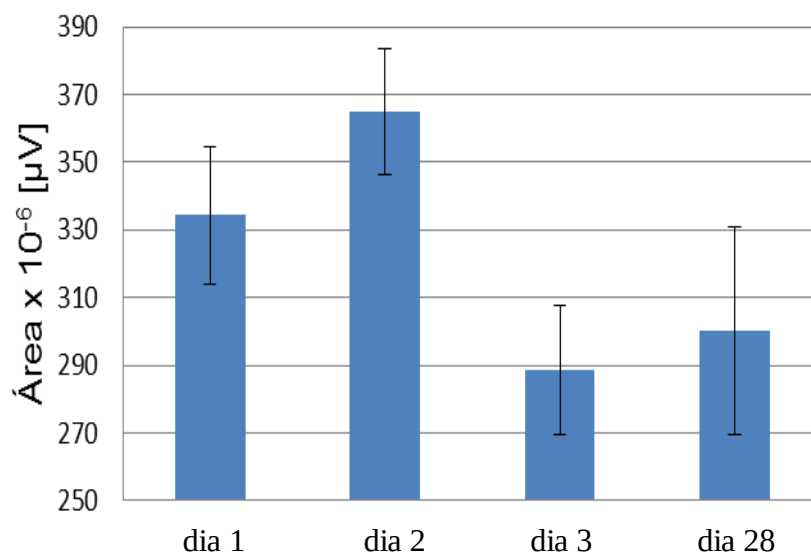


Figura 4.19 – Áreas médias e desvios-padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector FID

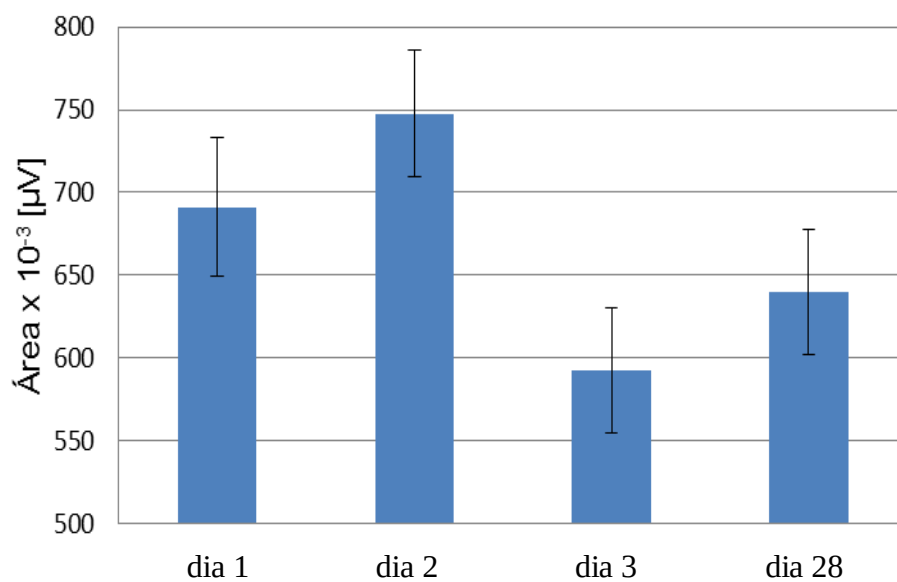


Figura 4.20 – Áreas médias e desvios-padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector TCD

Os valores encontrados para os desvios-padrão dos experimentos (Tabela 4.2, ou Figs. 4.19 e 4.20) podem ser considerados altos, entretanto são fortemente influenciados devido à injeção manual das amostras no cromatógrafo (utilização de seringas). Por se tratar de um equipamento extremamente sensível, a coleta manual no *bag*, transporte da amostra até o cromatógrafo podem também contribuir de forma significativa na variação dos resultados das análises. Sendo assim, para tentar diminuir os erros, deve-se mudar a forma de injeção, passando-a para contínua, porém este método (injeção contínua) não foi tratado neste estudo.

Tomando a Tab. 4.3 como referência, foram realizados cálculos a fim de encontrar a média e desvio-padrão global dos experimentos, sendo estes apresentados pela Tab. 4.5.

Tabela 4.5 – Área média e desvio-padrão global considerando os dados amostrados na Tab. 4.1

Valor médio global			
FID		TCD	
Área x 10^{-6} [μ Vs]	320,990	Área x 10^{-3} [μ Vs]	666,549
Desvio-padrão x 10^{-6}	37,189	Desvio-padrão x 10^{-3}	83,473
Coeficiente de variação (%)	11,58	Coeficiente de variação (%)	12,520

Observando a Tab. 4.5, conclui-se que o FID, é (para este estudo) a tecnologia mais eficaz para a medição do metano. Os dados obtidos com a ajuda deste detector foram responsáveis para o ajuste de uma equação analítica. Vale ressaltar que esta equação, capaz de representar a concentração volumétrica do metano, foi desenvolvida utilizando-se do Método Cromatográfico Padrão, definido no item 4.1.1.

Para o ajuste da equação analítica, vale lembrar que apenas dois pontos foram definidos, o ponto de concentração volumétrica a 99,95% e o ponto zero, onde não há a presença do componente na amostra em questão. A Figura 4.21 exibe a equação analítica para o metano.

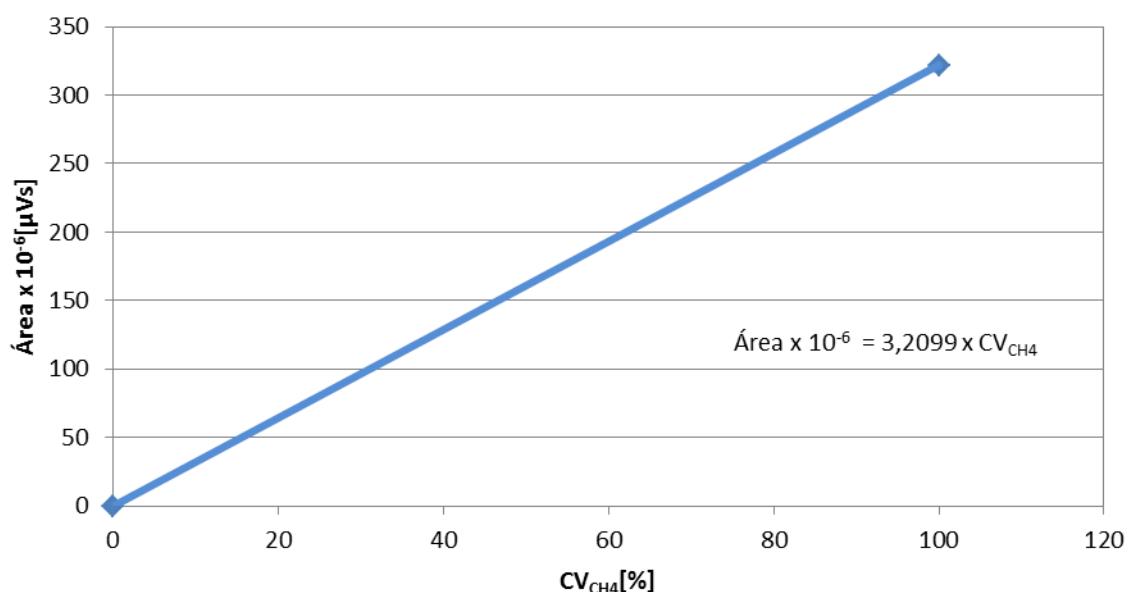


Figura 4.21 – Equação analítica de calibração para gás metano: Cromatógrafo GC 2014 FID/TCD, com coluna Supelco Carboxen 1010 e Método Cromatográfico Padrão definido no item 4.1.1 – *Ajuste dos parâmetros: definição do Método Cromatográfico Padrão*

A Fig. 4.21 representa graficamente a equação analítica ajustada para o metano. Todavia para que se tenha uma melhor aceitação e que uma interpolação seja confiável para os demais pontos da reta foi visto a necessidade de encontrar outros pontos experimentais. A partir dos demais pontos encontrados pôde-se então definir se a equação era aceitável ou não para o monitoramento das emissões de metano. Para isso, obtiveram-se mais dois pontos experimentais para a demonstração de confiabilidade da equação analítica apresentada (Fig. 4.21).

Seguindo o procedimento descrito no item 4.1.3, foram realizadas análises para encontrar os valores quantitativos de metano presentes nos Cilindros 1 e 2. Para cada cilindro, foram retiradas no total de cinco amostras e realizadas suas respectivas análises cromatográficas. As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam as áreas detectadas pelo sensor FID do cromatógrafo considerando cilindros com misturas padrão da empresa *White Martins* contendo 9,945% e 33,950% em volume de gás metano.

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam informações das cinco análises realizadas a fim de verificar o percentual volumétrico do metano. A partir dessas tabelas pode-se elaborar outra contendo as informações das áreas médias para as diferentes concentrações do gás metano contido nos Cilindros 1 e 2.

Tabela 4.6 – Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor FID para o Cilindro 1 (metano 9,945% concentração volumétrica – CV)

Cilindro 1 – 9,945% CV	
Teste	Área x 10 ⁻⁶ [μVs]
1	28,999
2	26,861
3	28,074
4	24,232
5	26,144

Tabela 4.7 - Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor FID para Cilindro 2 (metano, 33,950% de concentração volumétrica – CV)

Cilindro 2 – 33,950% CV	
Teste	Área x 10 ⁻⁶ [μVs]
1	103,007
2	88,377
3	95,719
4	101,079
5	87,867

A Tabela 4.8 apresenta a área e o desvio-padrão médio, ambos baseados nas Tabs. 4.5, 4.6 e 4.7 que fornecem valores de concentração volumétrica referentes ao gás metano.

Tabela 4.8 - 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

CV - CH ₄ [%]	Referência	Área média $\times 10^{-6}$ [μ Vs]	Desvio-padrão $\times 10^{-6}$
0	0	0,0	0,0
9,945	Tabela 4.6	26,862	1,835
33,950	Tabela 4.7	95,210	7,002
99,95	Tabela 4.5	320,991	37,189

A Tabela 4.8, não possibilita a comparação entre os dados, entretanto, possibilita o desenvolvimento da Fig. 4.22 que a representa a equação analítica referente à calibração do metano incluso os dois novos pontos adquiridos (ponto extraídos do Cilindro 1 e 2).

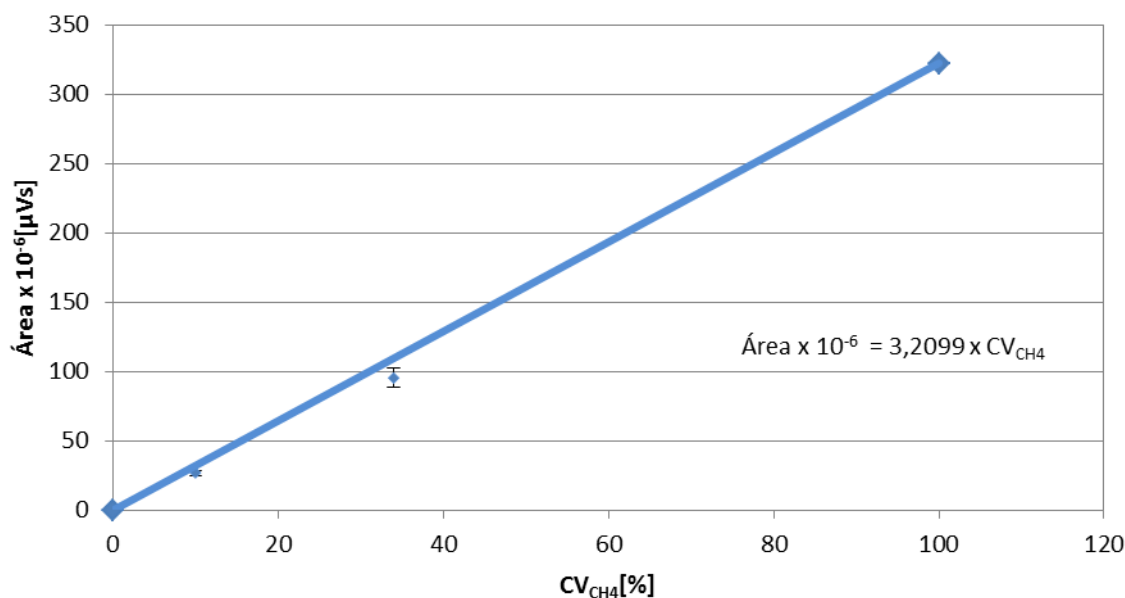


Figura 4.22 Valores médios com desvio-padrão para diferentes concentrações de metano sobre a equação analítica referente à calibração do gás metano

Com uma breve análise da Fig. 4.22 foi visto que os pontos se enquadraram sobre a equação analítica proposta, sendo esta adequada para quantificar o valor percentual da

concentração volumétrica de metano (CV_{CH_4}) em um determinado gás, usando exclusivamente como equipamento de detecção o Cromatógrafo GC 2014 como sensor FID, coluna Supelco Carboxen 1010 e Método Cromatográfico Padrão (item 4.1.1). Dessa forma, a próxima etapa deste estudo consiste em realizar os demais ajustes experimentais, sendo assim para o monóxido e dióxido de carbono, também foram realizadas as mesmas análises e estão apresentadas nos próximos tópicos.

4.2.2 – Monóxido de Carbono

Para ajustar a equação capaz de mensurar o componente monóxido de carbono, também presente na composição do biogás, foram repetidos exatamente todos os procedimentos e cuidados tomados no ajuste da equação do metano, no entanto, utilizou-se de um *bag Tedlar* com monóxido de carbono com pureza de 99,5% em sua concentração volumétrica.

Todavia há uma diferença básica entre as análises cromatográficas do metano para o monóxido de carbono. No item anterior foi mostrada uma maior sensibilidade para as análises cromatográficas do metano realizadas pelo FID em detrimento do TCD. Porém para o caso do monóxido de carbono, todas as análises só puderam ser realizadas pelo TCD, devido à falta de sensibilidade do FID para este componente.

Os testes tiveram duração de vinte e oito dias, sendo que nos três primeiros e no último dia, foram realizadas análises cromatográficas (cinco amostras por dia). As amostras foram injetadas manualmente utilizando-se uma microseringa além de todos os procedimentos já discutidos. As respostas obtidas estão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Análise do tempo de armazenagem de CO em sacos de armazenamento do tipo *bag Tedlar Stock*

CO		TCD
Dia	Teste	Área x 10 ⁻³ [µVs]
1	1	711,085
	2	925,365
	3	963,918
	4	588,528
	5	543,251
2	6	649,692
	7	731,255
	8	735,723
	9	735,723
	10	714,665
3	11	694,376
	12	688,258
	13	719,932
	14	681,694
	15	700,921
28	16	617,939
	17	561,888
	18	591,987
	19	675,470
	20	617,939

Após observar a Tab. 4.9, não foram percebidas grandes flutuações dos valores das áreas. Sendo assim, presumiu-se que não houve variação significativa devido ao tempo de armazenagem do monóxido de carbono em *bags Tedlar* em ambientes com condição de temperatura, umidade e pressão não controlada. No entanto, assim como para o metano, existe uma faixa de variação entre as áreas das amostras realizadas no mesmo dia. Provavelmente esta variação se deve a imprecisão na coleta e injeção das amostras

(realizadas de forma manual), além disso, pela característica da amostra muito pequena (500 μL) e coleta manual do biogás.

Os valores apresentados na Tab. 4.9 também foram submetidos à análise estatística, utilizando o critério de Chauvenet, por duas formas: conforme o dia de análise e de forma geral. E ambos foram considerados válidos pelo critério. Para um melhor entendimento da Tab. 4.9, a Fig. 4.23 esboça a variação das áreas dos picos de monóxido de carbono para análises realizadas com o TCD.

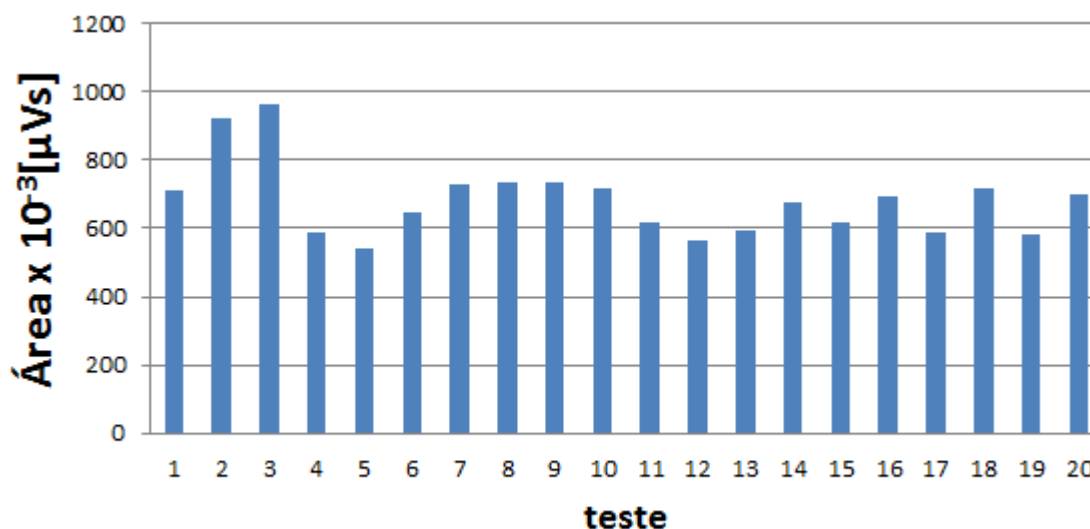


Figura 4.23 – Áreas definidas pelo Cromatógrafo GC2014 considerando os dados da Tabela 4.9 e detector TCD

A fim de melhorar o entendimento da diferença entre as amplitudes das áreas dos picos das amostras apresentadas pela Tab. 4.9, foi composta outra tabela (Tab. 4.10) contendo o desvio-padrão da área média e desvio-padrão com um intervalo de confiança em 95%.

Tabela 4.10 – Área média e desvio-padrão conforme dados apresentados na Tab. 4.9

CO	Área média x 10 ⁻³	Desvio-padrão x 10 ⁻³
	[μVs]	[μVs]
Dia	TCD	TCD
1	746,429	191,561
2	713,411	36,660
3	697,036	14,653
28	613,045	41,849

A Tabela 4.10, por meio de sua análise torna possível a compreensão mais veemente de que os valores das áreas compreendidas no 28º dia são, estatisticamente, os mesmos dos dias iniciais. Todavia, para uma visualização rápida da Tab. 4.10, foi representada de forma gráfica (Fig. 4.24) apresentando as áreas médias com os desvios-padrão conforme o dia de análise cromatográfica utilizando o TCD.

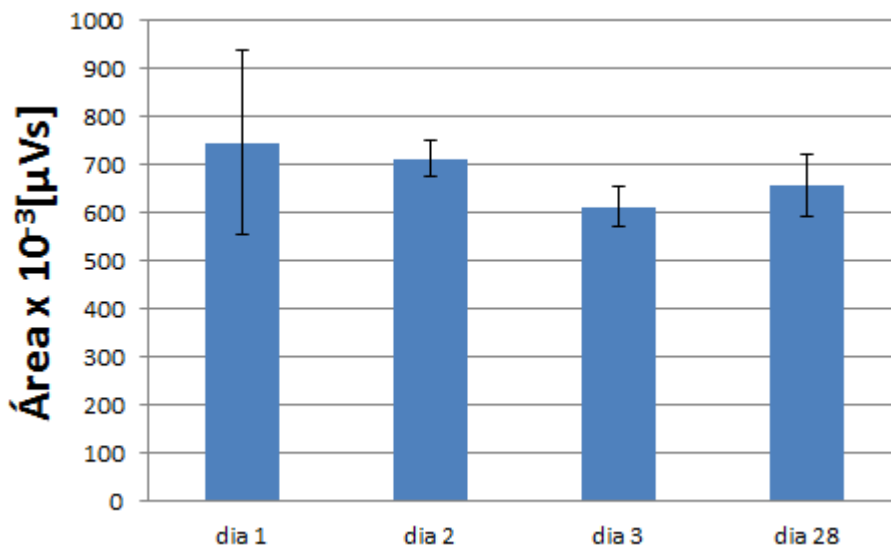


Figura 4.24 – Áreas médias e desvios-padrão conforme a data de análise no Cromatógrafo GC 2014 usando detector TCD

Os valores encontrados nos desvios-padrão dos experimentos (Tabela 4.10, ou na Fig. 4.24) podem ser considerados grandes, mas se assimila bastantes aos valores

encontrados nos testes realizados com o metano (item 4.2.1). No entanto vale justificar tais desvios devido às coletas e injeções serem realizadas de forma manual ficando a cargo, muitas vezes da sensibilidade do operador quanto ao manuseio da microseringa. Também o transporte das amostras até o cromatógrafo e o tempo gasto até a injeção equipamento podem levar a uma possível variação nos resultados das análises.

Com objetivo de encontrar um desvio-padrão geral dos experimentos realizados com o monóxido de carbono, foi construída a Tab. 4.11, fundamentada nos dados contidos na Tab. 4.9.

Tabela 4.11 – Área média e desvio-padrão global considerando todos os dados amostrados na Tab. 4.9

Valor médio global	
CO – TCD	
Área x 10^{-3} [μ Vs]	682,480
Desvio-padrão x 10^{-3}	109,855
Coeficiente de variação (%)	15,120

Comparando o valor do desvio-padrão e do coeficiente de variação expressados pela Tab. 4.11 aos da Tab. 4.5, foram vistos que os erros envolvidos nas análises do monóxido de carbono apresentaram maiores valores. Vale ainda destacar que as equações ajustadas para o metano foram vinculadas às análises realizadas utilizando o FID enquanto que para o monóxido de carbono, foi utilizado o sensor TCD. Entretanto, se comparar os valores do metano em detrimento ao monóxido de carbono, ambos realizados com o sensor TCD, a diferença entre eles é de apenas 3%. Isso mostrou que os valores para o monóxido de carbono são aceitáveis para o ajuste de uma equação analítica cromatográfica.

Com isso, os dados obtidos com a ajuda do TCD foram responsáveis para o ajuste da equação analítica do monóxido de carbono em um cromatógrafo modelo GC 2014 FID/TCD, adaptado com coluna Supelco Carboxen 1010 e configurado de acordo com o Método Cromatográfico Padrão, definido no item 4.1.1 – *Ajuste dos parâmetros: definição do Método Cromatográfico Padrão*. A Figura 4.25 exibe a equação analítica ajustada para o monóxido de carbono.

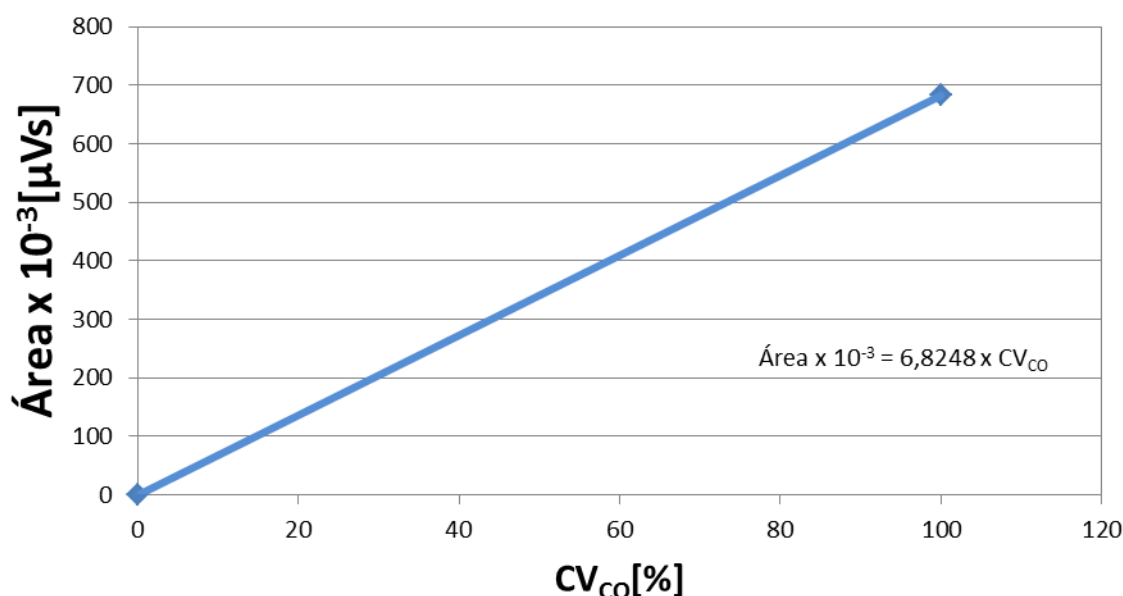


Figura 4.25 – Equação analítica de calibração para gás monóxido de carbono: Cromatógrafo GC 2014 FID/TCD, com coluna Supelco Carboxen 1010 e Método Cromatográfico Padrão definido no Tópico 4.1.1

A equação cromatográfica apresentada até o presente momento (Fig. 4.25) foi construída baseada apenas em dois pontos experimentais: concentração volumétrica de 99,5% e pelo ponto zero, onde não há presença do componente no gás analisado. Nesse intuito, para que a equação possa vir a ter validade e ser utilizada em interpolações que sejam confiáveis, foi vista a necessidade de se obter mais pontos experimentais. Do mesmo modo que feito para o metano (exposto no Tópico 4.2.1), foram seguidos os procedimentos descritos no Tópico 4.1.3 e realizaram-se análises para encontrar os valores quantitativos de monóxido de carbono nos Cilindros 1 e 2. Para cada cilindro, foram retiradas no total de cinco amostras e realizadas suas respectivas análises cromatográficas. As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam as áreas detectadas pelo sensor TCD do cromatógrafo considerando Cilindros 1 e 2.

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam informações das cinco análises realizadas a fim de verificar o percentual volumétrico do monóxido de carbono. Informações das áreas

médias para as diferentes concentrações do gás metano contido nos Cilindros 1 e 2, foram expressadas para que seja possível uma melhor compreensão.

Tabela 4.12 – Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor TCD para o Cilindro 1 (monóxido de carbono, 49,970% concentração volumétrica – CV)

Cilindro 1: CO – 49,970% CV	
Teste	Área x 10 ⁻³ [μVs]
1	421,557
2	329,069
3	394,290
4	295,757
5	335,493

Tabela 4.13 - Área definida pelo Cromatógrafo GC2014 com sensor TCD para Cilindro 2 (monóxido de carbono, 33,010% de concentração volumétrica – CV)

Cilindro 2: CO – 33,010% CV	
Teste	Área x 10 ⁻³ [μVs]
1	310,858
2	285,954
3	241,766
4	238,070
5	254,360

A Tabela 4.14 apresenta a área e o desvio-padrão médio, ambos baseados nas Tabs. 4.11, 4.12 e 4.13 que fornecem valores de concentração volumétrica referentes ao gás monóxido de carbono.

Tabela 4.14 - Área média e desvio-padrão para diferentes concentrações de gás monóxido de carbono (valor percentual em volume) monitoradas no Cromatógrafo GC 2014 com sensor TCD e com coluna Supelco Carboxen 1010

CV - CO [%]	Referência	Área média $\times 10^{-3}$ [μ Vs]	Desvio-padrão $\times 10^{-3}$
0	0	0,0	0,0
49,970	Tabela 4.12	355,233	51,322
33,010	Tabela 4.13	266,202	31,277
99,5	Tabela 4.11	682,480	109,855

Para facilitar o entendimento, utilizaram-se da Tabela 4.14 para ilustrar a Fig. 4.26, que representa a equação analítica linear ajustada para o monóxido de carbono presente nos dois novos pontos adquiridos (análises de amostras retiradas do Cilindro 1 e 2).

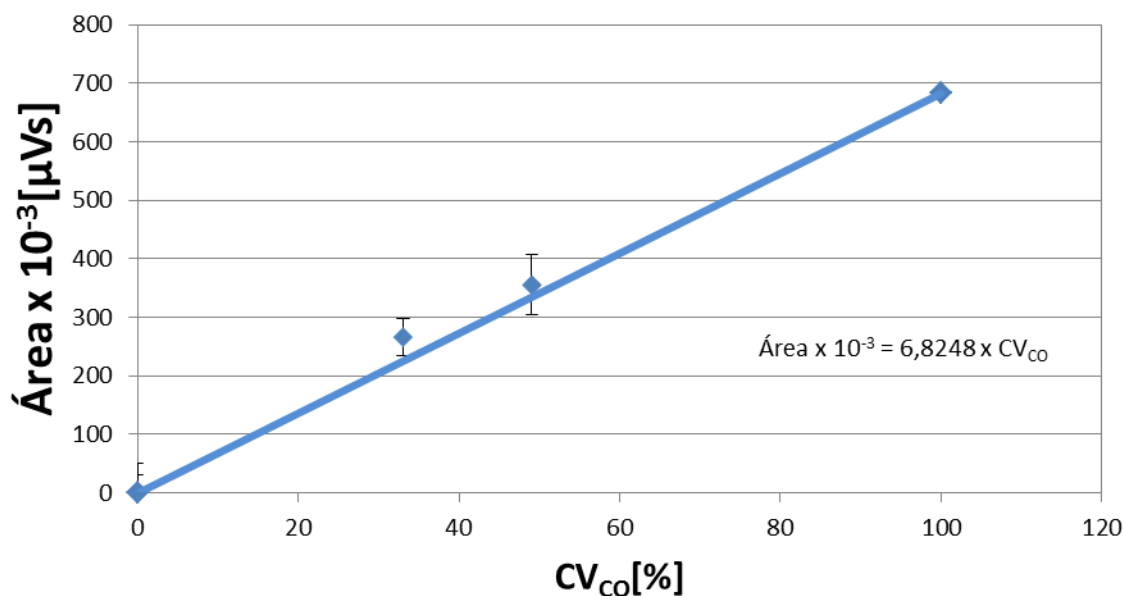


Figura 4.26 – Valores médios com desvio-padrão para diferentes concentrações do monóxido de carbono sobre a equação de calibração do gás monóxido de carbono

Por meio da análise da Fig. 4.26, assim como para o metano, os pontos também se comportaram bem diante a equação analítica ajustada para o monóxido de carbono. Sendo

assim, a equação foi estabelecida como adequada para a quantificação do valor percentual da concentração volumétrica de metano (CV_{CO}) presente em um determinado gás, usando exclusivamente como equipamento de análise o Cromatógrafo GC 2014 com sensor TCD, coluna Supelco Carboxen 1010 e Método Cromatográfico Padrão (Tópico 4.1.1).

Para finalizar, ainda restava ajustar a equação do último dos três componentes, também presente no biogás, o dióxido de carbono (CO_2). A equação analítica com os procedimentos utilizados e metodologias serão apresentadas no próximo tópico.

4.2.3 – Dióxido de Carbono

No intuito ajustar uma equação analítica para o dióxido de carbono, foi seguido os mesmos procedimentos e tomados todos os devidos cuidados, assim como para os ajustes das equações dos componentes tratados anteriormente, metano e monóxido de carbono. Com isso, foi coletada em um *bag Tedlar* um gás composto basicamente por dióxido de carbono (99,99% em concentração volumétrica).

Devido à falta de sensibilidade do FID em relação ao dióxido de carbono, as análises cromatográficas para este componente foram todas desenvolvidas utilizando o sensor TCD. Os testes também tiveram duração de vinte e oito dias, sendo que as análises ocorreram apenas nos três primeiros e no último dia. Em cada um destes dias foram realizadas cinco análises cromatográficas, onde as amostras foram injetadas manualmente por meio de uma microseringa e seguiram-se todos os procedimentos já discutidos e descritos nos tópicos anteriores. A Figura 4.27 apresenta a resposta das cinco análises para o primeiro dia de testes.



Figura 4.27 – Representação gráfica fornecida pelo aplicativo computacional *GC Solutions*, para amostras do gás contido em um *bag Tedlar* com concentração volumétrica de dióxido de carbono a 99,99%, detectada pelo sensor TCD em um mesmo dia de testes

A Figura 4.27 apresenta uma resposta da interface gráfica produzida pelo aplicativo computacional *GC Solutions* das análises cromatográficas de cinco amostras de um mesmo *bag Tedlar* contendo de dióxido de carbono a 99,99% em sua concentração volumétrica. Nessa figura é mostrado o tempo de retenção da amostra que acontece por volta dos 2,3 segundos e o valor das áreas oscilarem em torno um valor que corresponde a 29000 μ Vs. As oscilações podem vir a decorrer da coleta e injeção manual da amostra e da imprecisão do operador perante a sensibilidade da microseringa.

Após cumprir o procedimento do tempo de espera, 28 dias, para que pudesse ser observada a influência do tempo no armazenamento de dióxido de carbono em um *bag Tedlar* em um ambiente sem as devidas condições controladas (temperatura, pressão e

umidade), foi traçada uma equação analítica baseada nos pontos a 99,99% de concentração volumétrica e no zero, onde não há a presença do componente num determinado gás.

Como realizado nos casos anteriores, metano e monóxido de carbono, para que a equação analítica apresentasse uma melhor validação científica, surge a necessidade de verificar se outros pontos se aproximam aos valores das extrapolações da equação analítica encontrada para este componente estudado. Sendo assim, de acordo com as metodologias descritas para os demais componentes, foram realizadas análises cromatográficas com um gás padrão no qual a concentração volumétrica de dióxido de carbono era conhecida, Cilindros 1 e 2. (Fig. 4.9).

Num primeiro momento, foi coletado o gás de mistura padrão do Cilindro 1 por meio de um *bag Tedlar*. Em sequência, amostras foram retiradas e injetadas no cromatógrafo para análise. Os resultados da análises cromatográficas podem ser vistos pela Fig. 4.28.

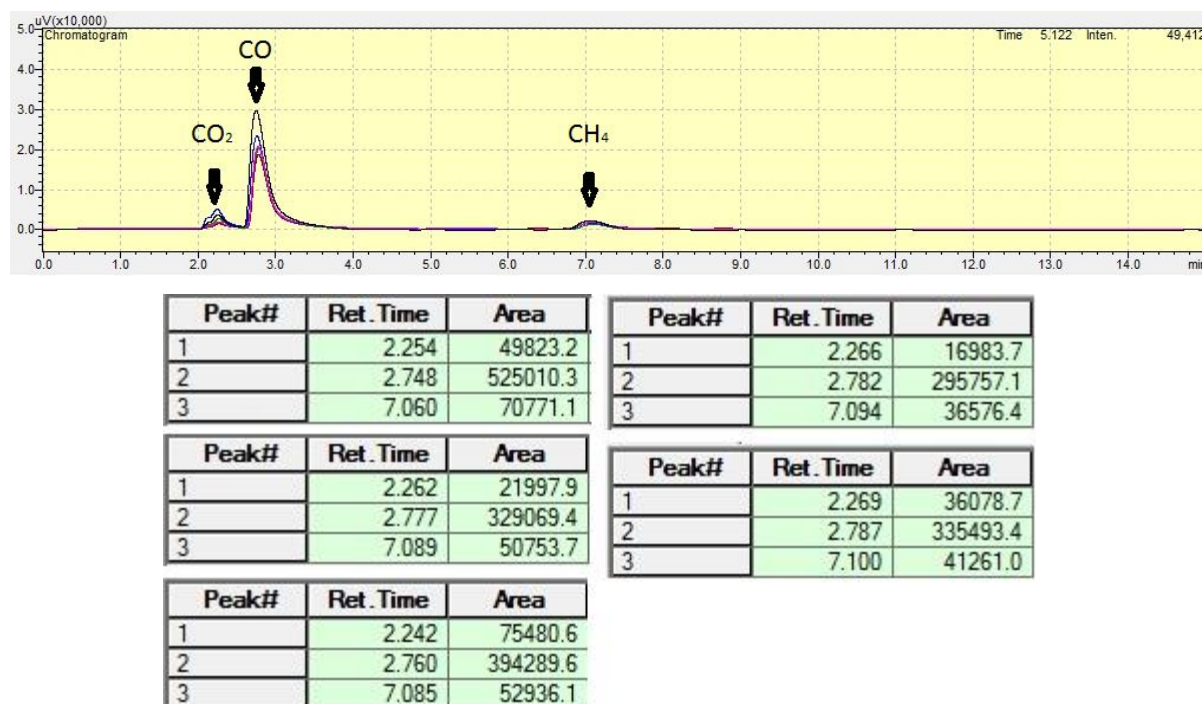


Figura 4.28 – Representação gráfica fornecida pelo aplicativo computacional *GC Solutions*, para amostras do gás de mistura padrão contida em um *bag Tedlar* com concentração volumétrica de dióxido de carbono a 40,080%, detectada pelo sensor TCD no primeiro dia de armazenamento

A Figura 4.28 exibe graficamente por meio da interface do aplicativo computacional *GC Solutions*, respostas das análises cromatográficas de cinco amostras coletadas de um mesmo *bag Tedlar* contendo de dióxido de carbono a 40,080% CV (Cilindro 1) Nela é mostrado o tempo de retenção para o dióxido de carbono por volta dos 2,3 segundos, o valor das áreas apresentadas oscilam bastante apresentando um alto desvio do valor médio, 40.000 μ Vs.

Com o propósito de encontrar mais um ponto, foi retirada do Cilindro 2 cuja concentração do gás de mistura padrão também é conhecida (Fig. 4.9), certa quantidade de gás e posto num *bag Tedlar*. Deste *bag*, cinco amostras foram coletadas e injetadas no cromatógrafo para suas análises correspondentes. Os resultados se encontram representados na Fig. 4.29.

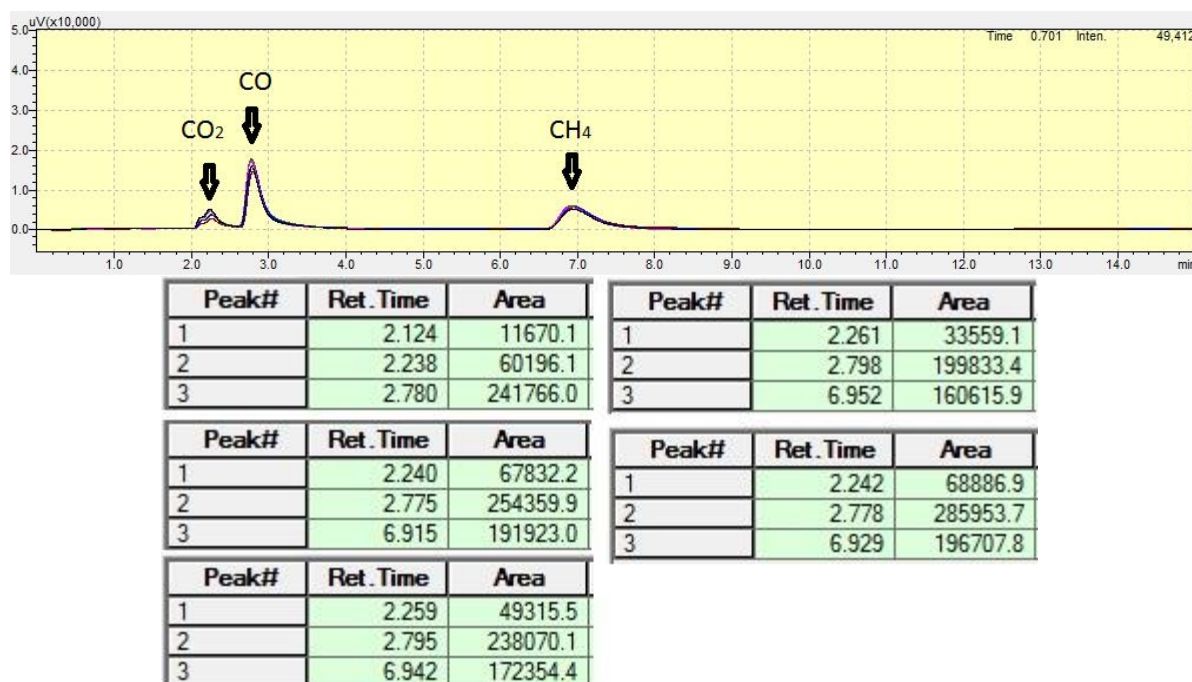


Figura 4.29 – Representação gráfica fornecida pelo aplicativo computacional *GC Solutions*, para amostras do gás de mistura padrão contida em um *bag Tedlar* com concentração volumétrica de dióxido de carbono a 33,040%, detectada pelo sensor TCD no primeiro dia de armazenamento

A Figura 4.29 apresenta o resultado das análises cromatográficas de cinco amostras coletadas de um mesmo *bag* no primeiro dia de estocagem contendo gás de mistura padrão retirado do Cilindro 2 (33,040% CO₂). Por ela também foi possível identificar o tempo de retenção do dióxido de carbono que varia sempre em torno dos 2,3 segundos. Já os valores das áreas apresentadas flutuam exageradamente em torno de um ponto médio de 47.000 μ Vs.

Para uma compreensão mais adequada, os resultados das amostras com diferentes concentrações de dióxido de carbono (Figs, 4.27, 4.28 e 4.29) foram colocados num mesmo gráfico, Fig. 4.30.

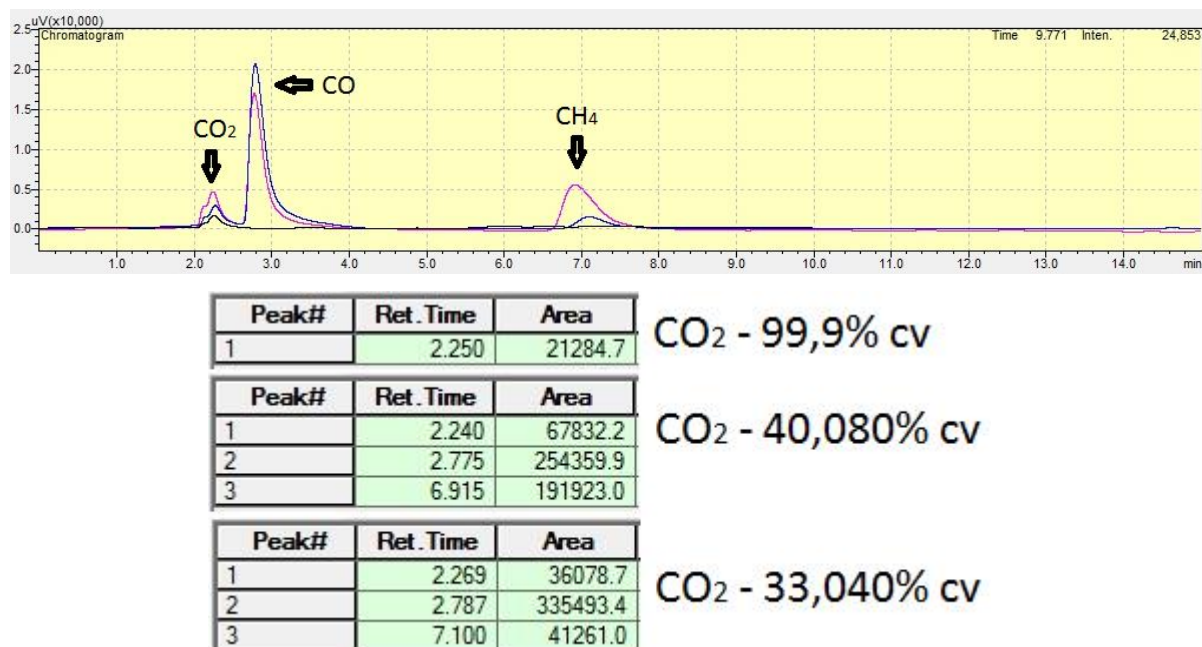


Figura 4.30 – Análises cromatográficas para a identificação do dióxido de carbono, 1º dia de testes, concentrações volumétricas: 99,99%, 40,080% e 33,040%

A Figura 4.30 exibe análises cromatográficas obtidas de amostras retiradas de três *bags Tedlar* contendo diferentes concentrações de CO₂, 99,99%, 40,080% e 33,040%. Todas as amostras foram coletadas no primeiro dia de armazenamento do *bag Tedlar*. Pela Figura 4.30 também é possível observar que o tempo de retenção do dióxido de carbono para as diferentes concentrações sempre ocorreu num mesmo instante.

Tendo o parâmetro área como referência, a Fig. 4.30 surpreendentemente revelou uma curiosidade. As áreas correspondentes ao gás cuja concentração volumétrica de CO_2 era de 99,99% acusaram valores extremamente inferiores aos das áreas correspondentes aos gases com 33,040% e 40,080%.

Inicialmente imaginou-se que os *bags Tedlar* ou a microseringa estivessem contaminados, em vista disso, todos os procedimentos de limpeza foram realizados. Também houve a preocupação da contaminação quanto ao cilindro de CO_2 de onde o gás foi coletado. De posse de um novo cilindro de CO_2 com concentração volumétrica a 99,99%, novas análises foram realizadas e todas elas apresentaram os mesmos comportamentos dos testes iniciais.

A injeção manual da amostra no injetor do cromatógrafo é um procedimento bastante utilizado, mas que exige muita precisão de movimentos do operador e aparece neste estudo como possível fonte de erro, causando aumento do desvio-padrão. Neste estudo foi descartada 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 30 min 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 cromatógrafo, o gás inerte percorre livremente a coluna por 1,25 h. As condições do cromatógrafo também foram rigorosamente as mesmas para todos os experimentos, tanto internas (como limpeza, detectores, temperaturas e pressão) como externas (temperatura ambiente, manuseios).

Sendo assim, para este trabalho, foi visto a impossibilidade da construção da equação analítica ajustada para o dióxido de carbono utilizando tais equipamentos, não sendo possível mensurar em concentração volumétrica a quantidade de dióxido de carbono contida em um determinado gás. Dessa forma, nos capítulos seguintes não foi tratada a análise do dióxido de carbono, considerando apenas o monóxido de carbono e o metano.

Após a realização de todos estes procedimentos a fim de obter um ajuste experimental (equações analíticas) para três componentes presentes no biogás, metano, monóxido e dióxido de carbono, foi abordada uma nova etapa deste estudo, que consistiu em identificar e mensurar os componentes no biogás. Porém, antes disso foi visto a

necessidade de observar ciclos de carbonização da madeira realizados em escala laboratorial preocupando-se em determinar a curva de aquecimento e suas consequências no carvão vegetal, tratada no próximo capítulo.

CAPÍTULO V

CONSTRUÇÃO DE UMA CURVA DE AQUECIMENTO PARA O PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA EM ESCALA LABORATORIAL

A produção de carvão vegetal tem como subproduto, um gás, geralmente visto como forte agressor ambiental. Diversos são os estudos sobre a produção de carvão vegetal sendo a maioria deles, destinados ao produto principal, quanto às características do carvão vegetal e além de melhoramento da eficiência e do processo. Alguns estudos também estão relacionados aos subprodutos, como ácidos e pirolenhosos, mas poucos são direcionados ao biogás oriundo especificamente do processo de carbonização da madeira.

A carbonização da madeira pode ser dividida em três etapas: a secagem, a pirólise e o resfriamento. Sendo assim na chaminé de um forno RAC220, por exemplo, pode ser constatado a olho nu que, em cada estágio do ciclo de produção, quantidades diferentes do biogás são expelidas para a atmosfera. No primeiro estágio, a de secagem, a fumaça possui uma cor esbranquiçada devido ao vapor de água e com um volume significativo. Num segundo momento, pirólise, a fumaça passa a ter uma coloração amarelo-esverdeada com grandes quantidades de fumaça sendo liberada até que seu volume vai diminuindo e o estágio é terminado. Por último o forno é lacrado e praticamente nenhuma fumaça sai do processo, até que o carvão esfrie e encerre o ciclo produtivo. Em média, a carbonização neste tipo de forno tem duração de 12 dias, dentre os quais cinco dias compreendem as fases de secagem e pirólise e sete dias destinados ao resfriamento do carvão.

Por meio de informações obtidas da literatura, a composição do biogás, pode variar de processo para processo. Podem apresentar valores variados em sua concentração e até mesmo em sua composição química ao longo de um mesmo ciclo de carbonização, como visto em alguns estudos (MEDEIROS e RESENDE, 1983), (OLIVEIRA, VIVACQUA e MENDES, 1982) e (OLIVEIRA, 2009). Nesse intuito, a ideia básica deste trabalho é construir uma curva de *Emissão de gás x tempo de carbonização* para vários ciclos de produção em laboratório. Dessa forma, podem-se quantificar as emissões de gases durante um ciclo de carbonização e propor mecanismos para o seu aproveitamento.

Entretanto, para que se possa atingir tal ideia, inicialmente foi estudado o processo de carvoejamento real em uma fábrica produtora de carvão vegetal a fim de reproduzir o processo em escala laboratorial. De tal forma, foi construída uma bancada experimental analisando cada ponto do processo. Foi definido também o procedimento de coleta da madeira e a espécie a ser utilizada neste presente estudo, sabendo das possíveis variações que podem ocorrer em consequência de suas características. Outro ponto estudado foi a construção de uma bancada experimental que, fundamentada nas normas vigentes nacionais e internacionais, permite coletar os gases provenientes da pirólise da madeira. Num momento subsequente, em decorrência foram ajustadas curvas analíticas capazes de quantificar dois componentes presentes no biogás, o metano e o monóxido de carbono.

Muitos são os estudos que mostram a influência da temperatura no carvão vegetal. A temperatura e a taxa de aquecimento, como já mencionado neste estudo, podem influenciar tanto fisicamente quanto quimicamente no carvão vegetal e na maioria dos casos são altamente relevantes (OLIVEIRA, 2009; OLIVEIRA et al, 2010; TRUGILHO e SILVA, 1998; BARCELOS, 2002). Sendo assim, a ideia central deste capítulo obter uma curva de aquecimento para a produção de carvão vegetal em escala laboratorial que seja fiel a um processo de carvoejamento real.

O ajuste da curva de aquecimento ou velocidade de carbonização da madeira em laboratório foi baseado nas curvas obtidas em um processo real descrito por OLIVEIRA (2009). Nele o processo convencional, em fornos do tipo RAC 220, possui um ciclo de carbonização com duração total estimada em 12 a 14 dias dependendo do diâmetro médio das toras de madeira enforadas, que podem variar de 10 a 30 cm. Como para este estudo

foram analisados ciclos nos quais utilizaram madeiras com diâmetros de aproximadamente 20 cm, o tempo médio estimado é de 13 dias (Fig. 3.7).

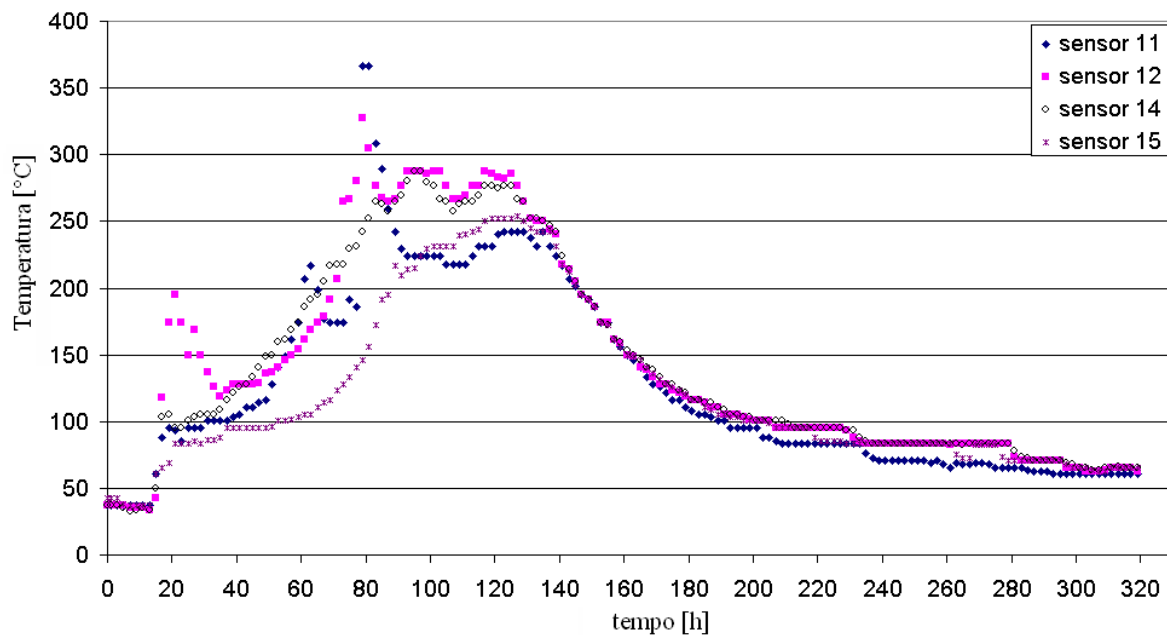


Figura 5.1 – Curva *Temperatura x Tempo* de um ciclo de carbonização real num forno modelo RAC 220 (OLIVEIRA, 2009)

Sabendo do propósito da fabricação do carvão vegetal, que é totalmente destinado ao processo siderúrgico, deve ter conhecimento de alguns fatores essenciais. O carvão vegetal quando chega à siderurgia, passa por uma análise chamada *análise imediata*. Esta consiste basicamente em analisar algumas características químicas do carvão que caso sejam reprovadas, o carvão é devolvido à empresa ou simplesmente, o preço pago pelo carvão seria menor que o estipulado devido à baixa qualidade do produto.

A *análise imediata* consiste basicamente de três análises:

- teor do carbono fixo (CF);
- teor dos materiais voláteis (MV);
- teor de cinza (CZ);

A exigência da uma siderurgia para a qual a Empresa produtora de carvão vegetal fornece o seu produto é que os valores da análise imediata estejam dentro de um patamar estipulado em base seca, bs (sem presença de água), conforme mostra a Tab. 5.1.

Tabela 5.1 – Valores estipulados por uma siderurgia específica para a análise imediata (bs)

VALORES DA ANÁLISE IMEDIATA PARA		
SIDERURGIA (bs)		
Teor de cinzas (CZ)	Teor de materiais voláteis (MV)	Teor de carbono fixo (CF)
$TC \leq 2\%$	$23\% \leq MV \leq 25\%$	$CF \geq 70\%$

Em seu estudo, OLIVEIRA (2009) mostra que a temperatura influencia diretamente parâmetros como materiais voláteis e carbono fixo e consequentemente no rendimento gravimétrico. Assim, muitos são os parâmetros que se devem levar em consideração para o ajuste da curva *Temperatura x tempo* para a produção em escala laboratorial. Então, tem-se a análise imediata como ferramenta essencial.

Outro parâmetro importante para as empresas do setor de carvão vegetal é o *rendimento gravimétrico*. Este define a quantidade de carvão produzido em cada fornada. Quanto maior, significa que mais carvão foi produzido. GOMES (1985) mostra que a transformação média de madeira em carvão gira em torno de 30%, mas OLIVEIRA et al. (2010) mostrou que o rendimento gravimétrico pode atingir valores superiores, chegando a 40% dependendo da tecnologia e do forno utilizado. Por outro lado, OLIVEIRA (2009) mostra que temperaturas elevadas no processo podem interferir negativamente na produção de carvão vegetal, ou seja, apresentar valores menores para um rendimento gravimétrico.

Sendo assim, associando os valores de rendimento gravimétrico e da análise imediata, espera-se obter uma curva de *Temperatura x tempo* para produção em laboratório que quando implementada, seja capaz de produzir um carvão que se enquadre nos parâmetros considerados aceitáveis para a siderurgia nacional.

Antes que o processo de carbonização se inicie, deve-se voltar a atenção a umidade da madeira. Como este estudo está fundamentado em um processo real mostrado por OLIVEIRA (2009), as condições de armazenamento em laboratório são diferentes, e análises para a quantificação da umidade nas amostras devem ser realizadas.

Análises de umidade, rendimento gravimétrico e as análises imediatas foram realizadas no LTCM. Estas análises seguiram a norma vigente da Agência Nacional de

Normas e Técnicas – ABNT, a norma NBR 8112. Esta normalização menciona que para que se realize tal procedimento, são necessários os seguintes materiais: uma estufa com temperatura interna de 105°C e uma balança de precisão (Fig. 5.2).

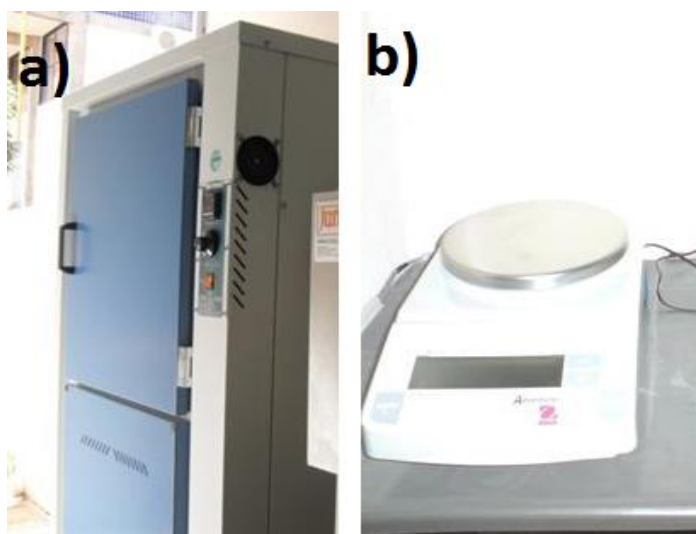


Figura 5.2 – (a) Estufa capaz de fornecer uma atmosfera interna de 105°C; (b) balança de precisão

De acordo com a NBR 8112, para determinar o teor de umidade, deve-se realizar o seguinte procedimento: com a balança pesa-se a amostra de madeira, em seguida coloca a amostra em um recipiente de aço inoxidável, previamente seco e tarado. Coloca-se o recipiente juntamente com a amostra na estufa previamente aquecida à 105° C, deixando o recipiente mais a amostra na estufa até que a massa da amostra permaneça constante (este tempo pode variar dependendo da quantidade de umidade contida na amostra). Em seguida, retirar a amostra da estufa e esfriar em um dessecador e anotar a massa final (Fig. 5.3).



Figura 5.3 – (a) Amostras de madeira sendo secas no interior da estufa; (b) amostras de madeira resfriando dentro do dessecador conforme a norma NBR 8112

O teor de umidade (bs) é calculado de acordo com a Eq. 1, onde TU é o teor de umidade [%], m_0 é a massa inicial da amostra [g] e m_1 a massa final [g]:

$$TU = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 [\%] \quad \text{Eq. 5.1}$$

Portanto, conforme estabelecido pela norma vigente, para a determinação dos teores de umidade é necessário que sejam realizados testes duplos, chamando de teste em duplicata. Os valores apresentados entre os testes não podem se diferenciar de 5%.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de umidade encontrada nas amostras que estavam estocadas no LTCM em condições diferenciadas das de um processo real.

Tabela 5.2 – Teor de umidade nas amostras de madeira estocadas no LTCM

UMIDADE DA MADEIRA (bs)				
	teste 1	teste 2	teste 3	média
valor inicial [g]	13,782	13,662	19,474	15,639
valor final [g]	12,517	12,241	17,564	14,107
umidade [%]	9,179	10,401	9,808	9,796

Para facilitar a compreensão, é representado pela Fig. 5.4 o nível de umidade encontrado nas amostras de madeiras utilizadas no procedimento de carbonização em laboratório.

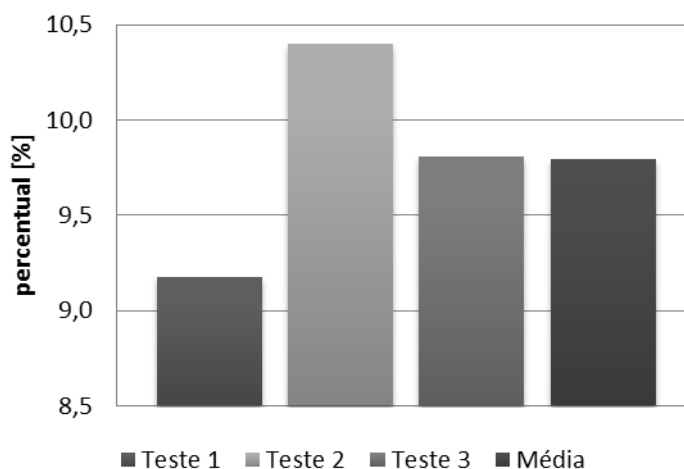


Figura 5.4 – Teor de umidade contida nas amostras de madeira estocadas no LTCM

Foram realizados três testes para fim de comparação, sendo que em todos eles os valores não se distanciaram de forma significativa. Sendo assim, pode-se afirmar que, basicamente o valor da umidade encontrado para as amostras de madeira que foram utilizadas nos testes de carbonização em laboratório possuem um valor médio de aproximadamente 10%, enquanto que as toras de madeiras utilizadas no processo de carbonização real apresentado por OLIVEIRA (2009) o valor médio era 30%. Essa diferença aconteceu devido a data da coleta ter ocorrido no ano de 2008. Além disso, as

amostras ficaram guardadas em caixas no LTCM ao contrário do que acontece na Empresa, onde as madeiras estão expostas as condições climáticas.

Após a realização dos testes de quantificação da umidade das amostras de madeira, o próximo passo seguido, foi implementar uma curva inicial *Temperatura x tempo* na mufla. Estes valores iniciais foram baseados em experiências adquiridas com o processo real de carbonização da madeira. Após o ajuste inicial da mufla, o primeiro ciclo de carbonização em laboratório.

De tal forma, para que a curva atingisse a sua configuração final, taxa de aquecimento e temperatura máxima, vários ciclos foram realizados até que se chegasse em um estado aceitável. Portanto este estado foi baseado nas características químicas do carvão vegetal e no rendimento gravimétrico apresentado pelo ciclo de carbonização. Se os valores apresentados pelo carvão produzido em laboratório estivessem em concordância com os apresentados pelo processo real (OLIVEIRA, 2009) a curva finalmente estaria ajustada.

Após a curva final ajustada, foram realizados por fim mais três testes. Foi definido anteriormente (Capítulo III) que os ciclos de carbonização seriam trabalhados com uma quantidade de madeira enforada de 0,3 kg. Caso estes sofressem uma repetibilidade, a curva *Temperatura x tempo* para produção de carvão em escala laboratorial se daria como ajustada.

Nesse sentido, os valores finais para rendimento gravimétrico estão apresentados pela Fig. 5.5, e foram calculados a partir da Eq. 5.2, onde *RG* simboliza o rendimento gravimétrico [%], m_m a massa de madeira enforada [kg] e m_c a massa de carvão [kg] retirada do ciclo de carbonização.

$$RG = \frac{m_c}{m_m} \times 100 [\%] \quad \text{Eq. 5.2}$$

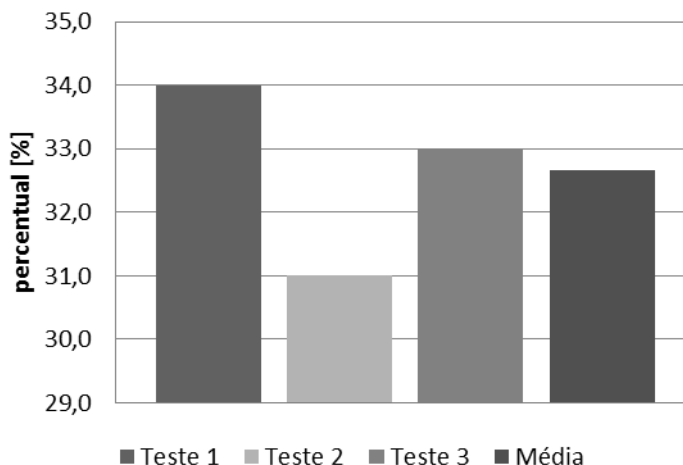


Figura 5.5 – Valores de rendimento gravimétrico calculados a partir de uma curva *Temperatura x tempo* (Tabela 5.4) ajustada para uma produção de carvão vegetal em escala laboratorial

Conforme apresentado pela literatura, em que o rendimento de carvão vegetal é de aproximadamente 30% (GOMES, 1985), os valores encontrados pelos testes realizados em laboratório utilizando a curva *Temperatura x tempo* final ajustada, apresentaram um valor médio de 31%, bem próximo ao esperado.

Visto que o valor do rendimento gravimétrico é aceito para a curva ajustada, partiu-se para a realização das análises imediatas, onde as amostras foram preparadas em base seca (bs) seguindo os procedimentos da NBR 6923.

Inicialmente calculou-se o teor de materiais voláteis no carvão vegetal produzido em um dos três testes. Neste caso, usou-se a Eq. 5.3, onde MV é o teor de matérias voláteis [%], m_1 é massa inicial do cadinho somada à massa da amostra [g], m_2 é massa final do cadinho somada à da amostra [g] e m é massa da amostra [g].

$$MV = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad [\%] \quad \text{Eq. 5.3}$$

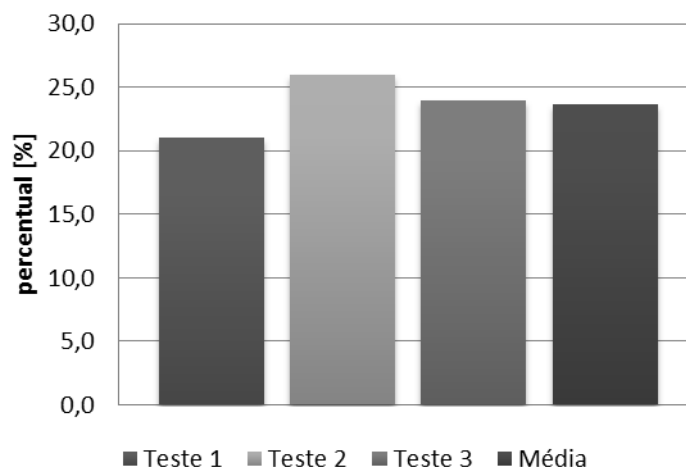


Figura 5.6 – Valores de materiais voláteis calculados a partir de uma curva *Temperatura x tempo* ajustada para uma produção de carvão vegetal em escala laboratorial

De acordo com a Tabela 5.1 o percentual de materiais voláteis deve se encontrar dentro da faixa de 23 a 25%. Analisando Fig. 5.6 é visto que o valor médio encontrado para os materiais voláteis utilizando a curva de aquecimento ajustada é de aproximadamente 23%. Logo, esta análise foi aprovada pelo crivo siderúrgico.

Outra análise realizada é destinada ao cálculo do teor de cinzas (Fig. 5.7). Este é calculado pela Eq. 5.4, onde CZ é o teor de cinzas [%], m_3 a massa do cadinho [g], m_4 é a massa do cadinho somada aos resíduos [g], m é a massa da amostra [g].

$$CZ = \frac{m_3 - m_4}{m} \times 100 \quad [\%] \quad \text{Eq. 5.4}$$

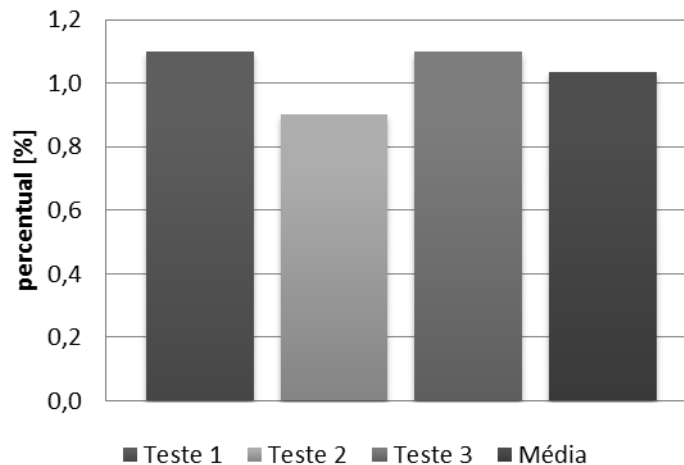


Figura 5.7 – Valores referentes ao teor de cinzas calculados a partir de uma curva *Temperatura x tempo* ajustada para uma produção de carvão vegetal em escala laboratorial

Novamente tomando como base a Tab. 5.1, que apresenta valores das análises imediatas exigidas por uma siderurgia, os valores do teor de cinzas devem ser inferiores a 2%. Nesse intuito, quando observado a Fig. 5.7, pode ser visto que o valor médio encontrado no carvão produzido em laboratório, a partir da curva ajustada, é de aproximadamente 1%, mostrando-se aceitável para fins siderúrgicos.

Por fim, a última análise consiste na determinação do teor de carbono fixo, apresentado pela Fig. 5.8, cuja análise é feita de forma indireta. O teor de carbono fixo é calculado a partir dos materiais voláteis e cinzas, Eq. 5.5, onde CF é o teor de carbono fixo [%], CZ é o teor de cinzas [%], e MV é o teor de materiais voláteis [%].

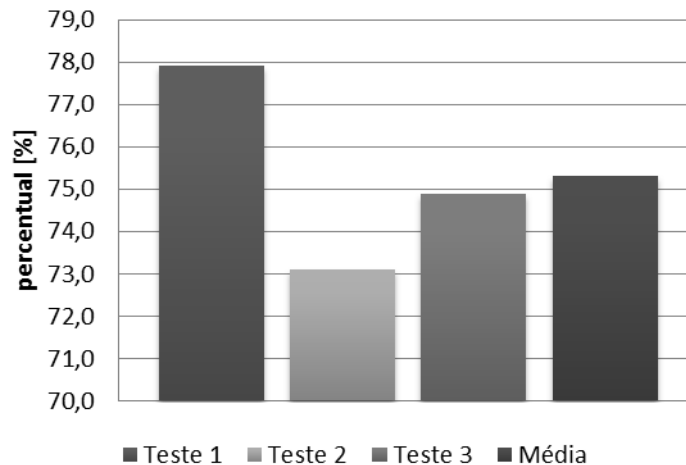


Figura 5.8 – Valores referentes ao teor de carbono fixo calculados a partir de uma curva *Temperatura x tempo* ajustada para uma produção de carvão vegetal em escala laboratorial

A Figura 5.8 permite visualizar além dos valores do teor de carbono fixo para cada teste, o valor médio de aproximadamente 75%, ou seja, superior ao exigido pela siderurgia (Tab. 5.1).

Por fim, para resumir e simplificar o entendimento dos valores de umidade, rendimento gravimétrico e da análise imediata a Tab. 5.3 concentra todos estes valores.

Os resultados apresentados pela Tab. 5.3 se assemelham bastantes aos exigidos pela Siderurgia. Nesse sentido, considerou-se que a curva *Temperatura x tempo* ajustada para os testes em laboratório era adequada para a carbonização de 0,3 kg de madeira. A Tab. 5.4 apresenta os parâmetros ajustados no CLP (Controlador Lógico Programável) da mufla. Durante as primeiras 1,8h a temperatura variou de 30°C a 300°C, com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min. Na sequência, iniciou-se a pirólise da madeira e a temperatura variou de 300°C a 350°C a uma taxa de 1,67°C/min. Na sequência a temperatura da mufla permaneceu constante a 350°C por 4,4h.

Tabela 5.3 – Valores de umidade, rendimento gravimétrico e da análise imediata para ciclos de carbonização da madeira realizados a partir da curva *Temperatura x tempo* ajustada para a produção em laboratório

ANÁLISE IMEDIATA					
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
Madeira [g]	300,20	298,68	301,14	300,00	1,24
Carvão [g]	102,125	93,995	98,051	98,100	4,065
Ren. Grav. [%]	34,02	31,47	32,56	32,68	1,27
Umidade [%]	9,17	10,40	9,80	9,79	0,61
Carb. Fixo [%]	77,9	73,1	74,9	75,3	2,4
Voláteis [%]	21,0	26,0	24,0	23,7	2,5
Cinzas [%]	1,1	0,9	1,1	1,0	0,1

Tabela 5.4 – Parâmetros para o ajuste de curva *Temperatura x tempo* para a carbonização da madeira em laboratório

Etapa de carbonização	Faixa de temperatura [°C]	Tempo de duração [h]	Tipo de curva ajustada no CLP
Secagem-pirólise	30 a 300	1,8	Linear
Início da Pirólise	300 a 350	0,5	Linear
Pirólise	350	4,4	Constante
Resfriamento	350 a 30	3,0	Mufla desligada

O tempo total do ciclo de carbonização da madeira em laboratório apresentado na Tab. 5.4 é de 6,7 horas. Este tempo simboliza as 135 horas apresentadas na Fig. 5.1, ou seja, 5,6 dias de carbonização em um forno real modelo RAC220. A Figura 5.8, esboça o produto final obtido pela curva teórica ajustada para um processo de carbonização em laboratório.



Figura 5.8 – Amostras de madeira prontas para serem enfiadas e posteriormente o carvão resultante do ciclo de carbonização em laboratório

Quanto às temperaturas do ciclo, espera-se que na realidade, os valores reais dentro do forno possam ser mais elevados, pois os valores supracitados (Tab. 5.4) são os fornecidos pelo CLP da mufla utilizada no estudo. Então, para obter a temperatura real dentro da mufla foi adicionado um termopar do tipo J fixado à superfície do forno metálico. A curva de temperatura real, medida durante os ciclos, será apresentada e discutida no capítulo posterior.

Enfim, após as análises de rendimento gravimétrico e as análises imediatas mostrarem que a curva teórica ajustada é adequada para a prática da carbonização da madeira em laboratório, mostrando confiabilidade quando comparada a um processo real, o capítulo posterior abordará acerca das análises cromatográficas do biogás resultante dos ciclos de carbonização. A ideia central é prever o momento em que o biogás apresente sua maior concentração de gases efeito estufa ou até mesmo um maior potencial energético.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E QUANTIFICAÇÃO VOLUMÉTRICA DO BIOGÁS

Diversos são os estudos relacionados ao aproveitamento do biogás em cogeração de energia, PECORA, (2006), PEREIRA et al. (2005) e FRANÇA JÚNIOR (2008) são apenas alguns deles. Já estudos voltados à utilização do biogás oriundo do processo de carbonização da madeira são raros. LÚCIO (2006) e RAAD, COSTA E WINTER (2008) atuaram nessa área e mostraram a possibilidade de aproveitar o biogás no próprio processo de carbonização da madeira.

O processo de carbonização da madeira pouco tem evoluído ao longo dos anos. BRITO e BARICHELO (1982) e OLIVEIRA (2009) mostraram em seus estudos que um processo típico de carbonização da madeira normalmente é conduzido pela cor da fumaça que sai pela chaminé. No início do processo, a etapa de secagem, a fumaça apresenta uma coloração esbranquiçada, já na etapa de pirólise a fumaça passa a ter uma coloração amarelo-esverdeada, e por fim o processo de carbonização é encerrado quando a fumaça passa a ter uma coloração azulada.

Estudos científicos sobre a diversidade da coloração do biogás ao longo do processo de carbonização da madeira foram publicados, mas poucos associam ao poder calorífico do biogás. Também o grupo LTCM constatou por meio de observações feitas em uma planta

de carbonização de madeira, os diferentes estágios da fumaça. A Figura 6.1 mostra um forno do tipo RAC 220 no estágio inicial do processo de carbonização.



Figura 6.1 – Forno no estágio inicial do processo de carbonização da madeira

Foi improvisada uma tocha piloto por meio de uma lança de madeira com uma estopa encharcada por óleo diesel em sua extremidade. Sendo assim, a tocha foi aproximada à chaminé que expelia uma fumaça (biogás) esbranquiçada, (Fig. 6.2).

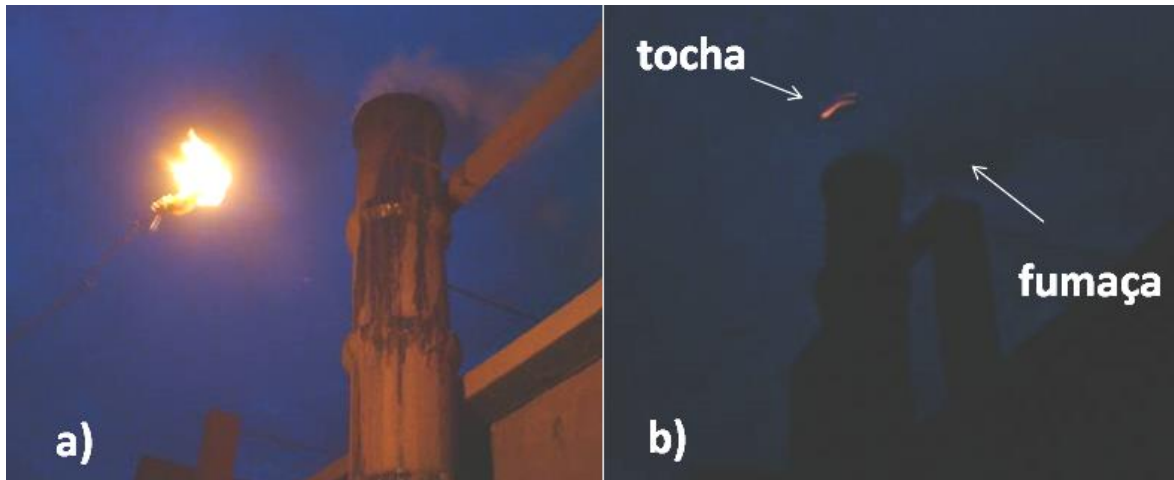


Figura 6.2 – Forno no estágio inicial do processo de carbonização da madeira; a) representação da tocha próxima à chaminé; b) tocha piloto sendo apagada pela fumaça devido ao seu baixo poder calorífico

Em uma série de repetições, pode-se observar que em todas as tentativas de incinerar a fumaça proveniente do estágio inicial, secagem da madeira, a tocha piloto foi apagada, não podendo ser realizada tal atividade. Outras tentativas foram realizadas, porém com o forno no estágio de pirólise da madeira, Fig. 6.3.

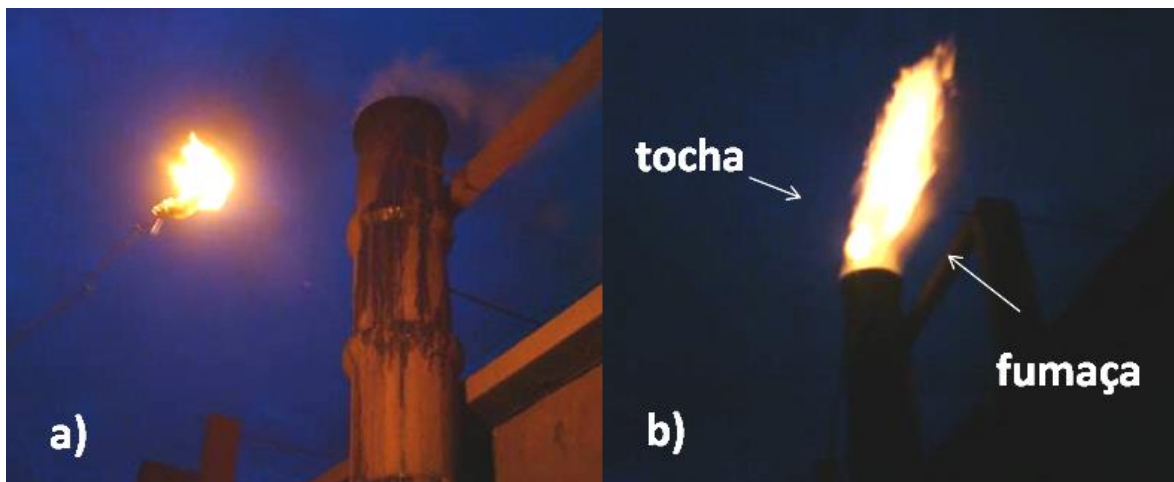


Figura 6.3 – Forno de carbonização da madeira no estágio de pirólise; a) representação da tocha próxima à chaminé; b) fumaça sendo incinerada pela tocha piloto

Neste estágio ocorreu um fato surpreendente. Ao contrário do mostrado pela figura anterior, a fumaça que apresentara uma coloração amarelo-esverdeada, foi incinerada. A grande quantidade de água que é desprendida nos instantes iniciais do processo e já em estágios mais avançados, a concentrações de combustíveis com alto poder calorífico são as causas mais evidentes.

Visto isto, o experimento foi realizado em escala laboratorial, nas dependências do LTCM. Foi reproduzido um ciclo de carbonização seguindo os procedimentos descritos nos capítulos anteriores. A um orifício no sistema de exaustão dos gases, foi adaptado um bico capaz de controlar a vazão de saída da fumaça (biogás) produzida. Na etapa inicial do processo de carbonização foi colocada uma chama piloto capaz de incinerar o gás expelido, Fig. 6.4.

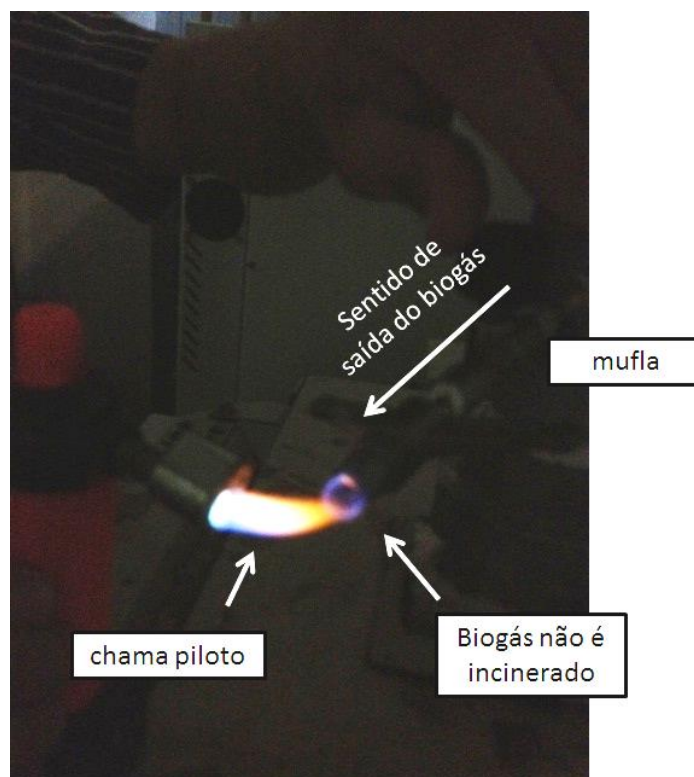


Figura 6.4 – Biogás não incinerado devido ao baixo potencial energético do biogás produzido na etapa de secagem-pirólise da madeira reproduzida em laboratório

Devido o baixo volume de gás produzido em laboratório, o teste não pôde ser realizado baseado na coloração da fumaça, conforme em escala industrial, mas sim baseado no tempo de exposição da madeira dentro do forno.

O experimento mostrou que - Fig. 6.4 - não houve a combustão do gás resultante do processo, coincidindo com o teste realizado em escala industrial. Insistentes repetições foram realizadas e todas elas apresentaram o mesmo resultado.

Nesse intuito, outro teste foi realizado, porém agora numa etapa posterior, a de pirólise da madeira. O método seguido foi o mesmo, aproximar uma chama piloto ao bico de exaustão da fumaça (biogás), Fig. 6.5.



Figura 6.5 – Queima do biogás proveniente da etapa de pirólise da madeira reproduzida em laboratório

Na Figura 6.5 verifica-se que o experimento demonstrou resultados conforme o esperado e apresentou respostas fiéis ao ocorrido em escala industrial. O biogás foi

incinerado e sua chama, estável e aparentemente com grande potencial energético. Os testes apresentados apontam uma tendência definitiva do poder energético contido pelo biogás produzido no processo de carbonização da madeira e que na maioria das vezes, é descartado na atmosfera sem que haja nenhum aproveitamento, causando graves problemas ambientais como o efeito-estufa.

Grande parte do poder energético do biogás é proveniente de três componentes especificamente, metano, monóxido de carbono e o hidrogênio, sendo este último liberado em pequenas quantidades (2% do total volumétrico, (FERREIRA, 2000)) e que desse modo, não será levado em consideração neste trabalho. A Tabela 6.1 foi construída a partir do estudo de COSTA (2013) e expressa o quão significativo pode ser o biogás, devido à presença de dois componentes (CH_4 e CO) presentes em sua composição, que o deixa com um poder energético desejável.

Tabela 6.1 – Poder calorífico superior – PCS (COSTA, 2013)

Componente	kcal/m ³	kJ/m ³	kcal/kg	kJ/kg
Metano – CH_4	9530	39835,40	13284	55527,12
Monóxido de carbono – CO	3014	12598,52	2411	10077,98

As experiências realizadas anteriormente em um forno convencional e em laboratório mostraram que ao longo do processo de carbonização, o biogás pode variar o seu poder energético e em muitos casos não apresentar um poder energético desejável. Então, conhecer o tempo correto para sua coleta e utilização é de suma importância. A ideia deste capítulo é apresentar um estudo no qual se possa conhecer o período de emissão do biogás com alta concentração de metano e monóxido de carbono, para que assim seu poder energético seja relevante.

No Capítulo IV, foi tratada de forma minuciosa a construção de uma metodologia para a quantificação do metano e do monóxido de carbono presente no biogás. Agora, este capítulo apresentar a construção de uma curva de *Emissão x tempo* em ciclos de

carbonização com a finalidade de que futuramente se possam realizar cálculos da quantidade de metano ou monóxido de carbono emitido durante ciclos de carbonização em uma unidade produtora de carvão (UPC). Segundo GOMES e GULYURTLU (1986), o conhecimento desta curva é fundamental para o desenvolvimento de projetos de fornos industriais modernos e eficientes, perfeitamente capazes de produzir carvão vegetal a ser utilizado na indústria siderúrgica, além disso, há a capacidade de ganhos financeiros com a utilização do gás em cogeração de energia e redução de impactos ambientais.

Serão apresentados os procedimentos e resultados de experimentos em ciclo completo de carbonização da madeira, que demonstram em laboratório uma relação direta entre a temperatura de carbonização e a emissão do metano e do monóxido de carbono além da concentração do biogás produzido em diferentes níveis de temperatura.

6.1 – Análises Cromatográficas do Biogás para Diferentes Níveis de Temperatura

O grupo LTCM vem estudando com afinco as características e aplicações do biogás. Em estudos paralelos como mostrado por MULINA et al. (2012) esboçou a evolução dos níveis da emissão de metano em dois testes isolados de acordo com o tempo e temperatura de carbonização (Fig. 6.6). Neste caso foram considerados dois ciclos de carbonização, com massas de madeira praticamente semelhantes.

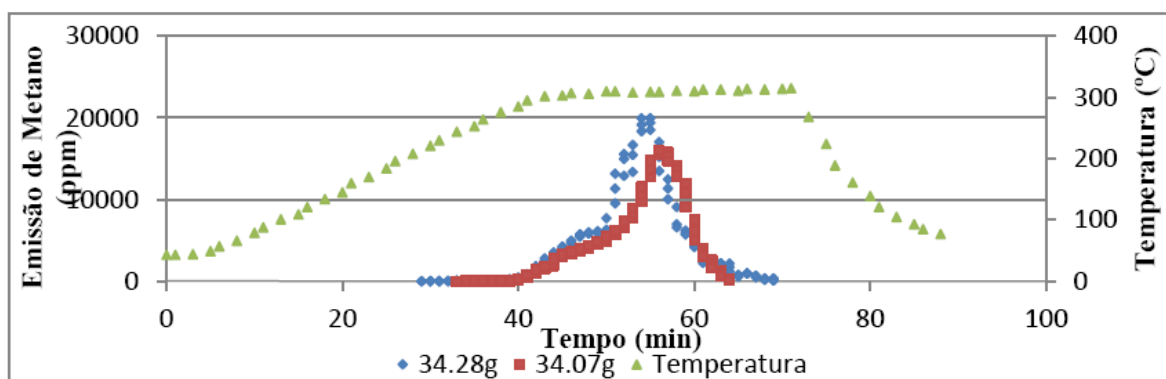


Figura 6.6 – Emissão de metano pelo tempo de carbonização e evolução da temperatura pelo tempo em dois ciclos distintos de carbonização (MULINA et al. 2012)

Espera-se levantar curvas que se assemelham a curva apresentada pela Fig. 6.6, mas não só apenas para o metano, mas também para o monóxido de carbono. Estes parâmetros irão ajudar a poder calcular o poder calorífico médio do biogás além de determinar as emissões médias de gases efeito estufa lançados a atmosfera durante um ciclo de carbonização da madeira.

Para atingir tal objetivo, serão utilizados todos os materiais e procedimentos experimentais apresentados pelos Capítulos III, IV e V. Primeiramente irá se utilizar a bancada construída para produzir carvão vegetal. Com a mufla programada de acordo com a curva de aquecimento desenvolvida no capítulo anterior (Tabela 5.4), os ciclos de produção de carvão vegetal foram realizados com uma quantidade de madeira enfiada de 0,3 kg para todos os ciclos. Durante o carvoejamento, em vários níveis de temperatura foram coletadas amostras do biogás por meio de *bags Tedlar* e análises cromatográficas foram realizadas.

A Figura 6.7 representa uma típica resposta das análises cromatográficas. Neste caso foi escolhida a resposta fornecida pelo sensor FID, responsável por detectar o metano contido no biogás. Entretanto é importante ressaltar que o mesmo foi feito para o monóxido de carbono, que no caso da análise cromatográfica, é detectado pelo sensor TCD. Esse teste tem objetivo verificar a evolução da emissão dos componentes (CO e CH₄) ao longo de um ciclo de carbonização.

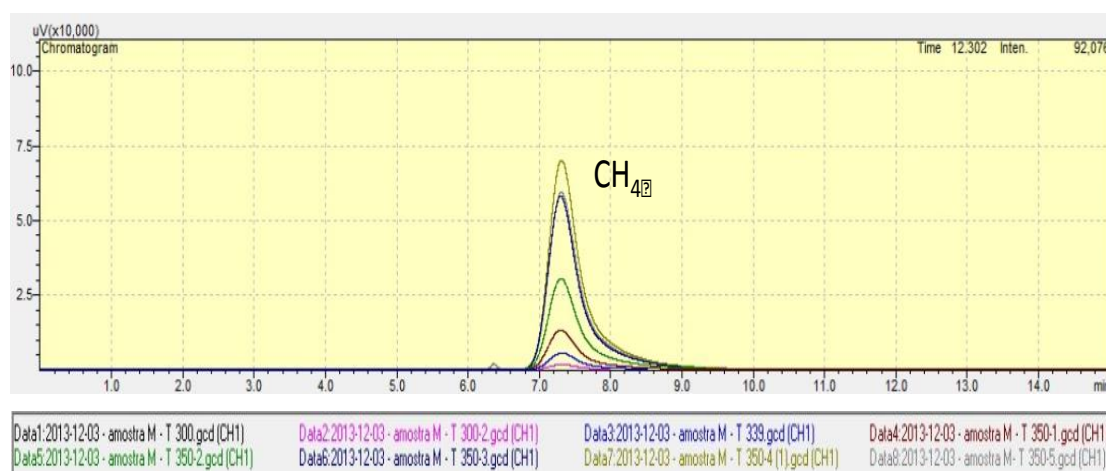


Figura 6.7 – Resposta de uma análise cromatográfica (FID) para a análise do biogás em diferentes níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira

Os picos formados, esboçados pela figura apresentada, apresentam áreas (em μVs) nas quais corresponde à quantidade de metano contida na amostra injetada no cromatógrafo. Pela figura é possível perceber o tempo de retenção do metano aos 7,0 min. Outro fato perceptível é quanto à evolução da concentração de metano ao longo do ciclo de carbonização da madeira. Nas análises iniciais a concentração não é identificada e ao decorrer do ciclo sua concentração altera seus níveis.

Em sequência, oito ciclos de carbonização foram realizados e possibilitaram construção de uma tabela de dados. As análises cromatográficas para identificar a concentração de metano presente no biogás (coletado em diversas temperaturas ao longo de ciclos de carbonização) tiveram como respostas valores de áreas, descritas pela Tab. 6.2.

Tabela 6.2 – Análise cromatográfica para o metano contido no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

METANO – CH ₄									
Cromatografia gasosa – FID – Área [µVs]									
tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0,0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	27.708	40.736	0	0	0	0	0	0
2,2	345	107.677	165.215	740.402	716.886	45.478	91.884	0	124.588
2,5	363	193.394	424.465	603.140	452.737	64.412	48.903	140.367	269.730
2,8	403	535.764	1021.307	788.891	1.067.034	11.370.159	2.712.524	289.730	786.084
3,1	415	1385.730	1975.043	839.495	784.831	10.063.322	9.413.613	216.084	1.153.173
3,3	418	1760.615	2402.330	897.084	450.516	8.989.446	7.319.920	3.739.146	2.901.724
3,6	418	1473.776	2021.480	307.500	601.742	6.612.786	3.925.460	3.010.201	2.167.787
3,9	418	1564.732	652.573	85.636	284.776	1.349.876	2.703.831	1.933.777	1.610.443
4,2	417	1793.126	296.658	30.446	95.706	3.812.071	1.309.976	2.073.761	942.040
4,4	417	1917.928	88.543	0	48.580	2.465.290	1.468.225	1.167.699	667.485
4,7	417	370.318	156.428	0	23.459	1.326.744	1.136.297	851.003	499.552
5,0	416	370.486	0	8.613.477	13.348	1.222.713	813.978	697.619	509.317
5,3	417	303.727	235.729	1.043.397	0	943.532	729.143	523.720	415.759
5,6	417	277.864	0	651.012	1.449.110	796.599	541.408	487.935	421.576
5,8	417	0	0	525.420	617.492	668.098	469.865	463.125	293.419
6,1	417	0	0	533.043	519.690	511.782	409.556	0	0
6,4	417	0	0	0	0	503.383	421.611	0	0
6,7	417	0	0	0	0	213.173	0	0	0

Quando analisada a Tab. 6.2, pode-se observar que os testes apresentam comportamentos parecidos entre si. Começam a apresentar índices de emissão a partir de 2,2 h atingindo índices mais elevados entre 3,3 a 3,6 h e tendo uma diminuição significativa a partir de então. Porém quanto aos valores, se comparados teste à teste, pode-se observar uma discrepância quanto aos valores absolutos. Isto provavelmente se deve devido a madeira escolhida para os testes. Mesmo que a madeira seja coletada a partir de um mesmo lote e de um mesmo plantio, apresentam características visuais bem diferenciadas. Como a quantidade de madeira é muito pequena, este fato pode influenciar significativamente nos resultados das análises.

Os procedimentos de coleta e de injeção do biogás no cromatógrafo foram descritos no Capítulo IV. As amostras foram coletadas em intervalos de aproximadamente 18 minutos e imediatamente após coleta, as análises cromatográficas foram realizadas. Para um entendimento dinâmico da Tab. 6.2 foi esboçado um gráfico com sua representação (Fig. 6.8).

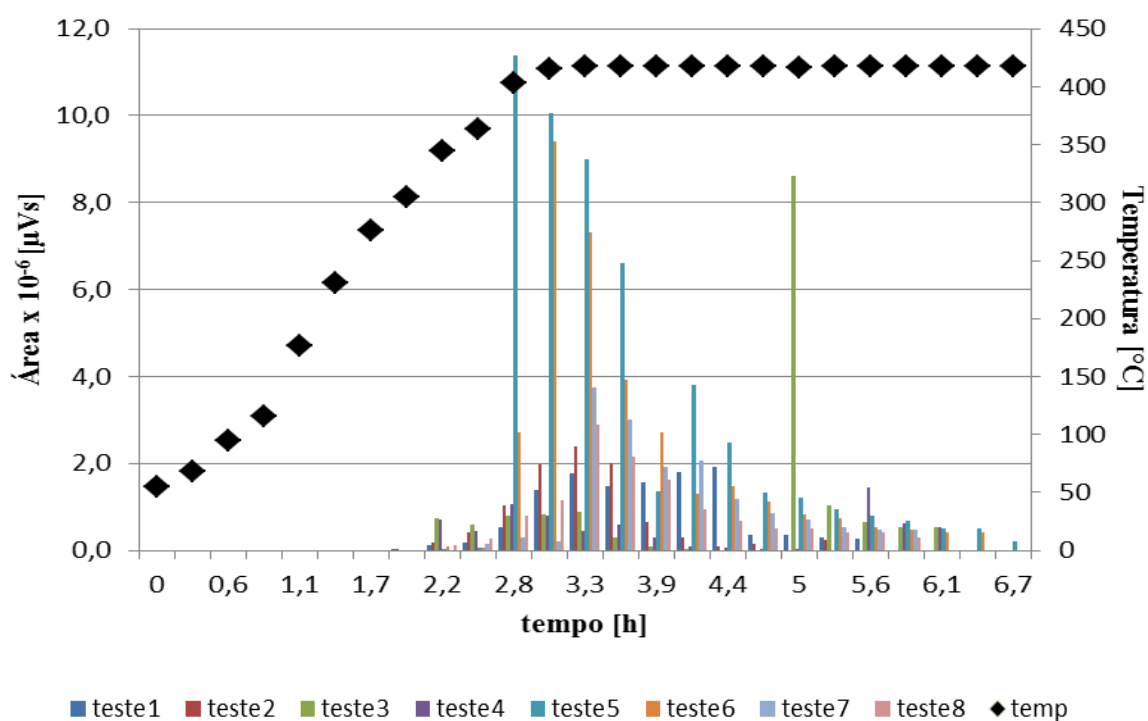


Figura 6.8 - Análise cromatográfica para o metano contido no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

Nas mesmas análises podem ser retiradas informações sobre outros componentes, no caso o monóxido de carbono, sendo que este componente foi detectado pelo TCD. A Tabela 6.3, apresenta os respectivos resultados para o monóxido de carbono detectado em análises cromatográficas do biogás coletado em diferentes níveis de temperatura ao longo de um ciclo de carbonização da madeira.

Tabela 6.3 – Análise cromatográfica para o monóxido de carbono contido no biogás coletado em diversos níveis de temperatura num ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

MONÓXIDO DE CARBONO – CO									
Cromatografia gasosa - TCD - Área [µVs]									
Tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0,0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	91.796	85.741	0	0	0	0	0	0
2,2	345	107.681	181.937	0	207.894	3.178	4.025	90.874	65.489
2,5	363	182.057	174.734	0	0	210.874	0	89.193	173.096
2,8	403	122.459	76.861	0	126.541	127.797	3.294	187.565	189.159
3,1	415	0	0	0	2.748	7.579	148.150	194.579	0
3,3	418	0	0	0	0	5.708	2.239	0	10.715
3,6	418	0	0	0	0	6.654	1.245	0	0
3,9	418	0	0	0	0	0	0	0	0
4,2	417	0	0	0	0	2.035	0	0	0
4,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
4,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,0	416	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,6	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,8	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,1	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0

Comparando-se a Tab. 6.3 (CO) com a Tab. 6.2 (CH₄) é percebido que as emissões de monóxido de carbono e metano acontecem ao mesmo tempo, porém em intervalos diferentes. Enquanto a emissão de metano é detectada durante praticamente 4h de carbonização, a de monóxido de carbono é identificada durante apenas 1h. Para melhor entendimento foi construído um gráfico da evolução no CO ao longo dos ciclos de carbonização (Fig. 6.9).

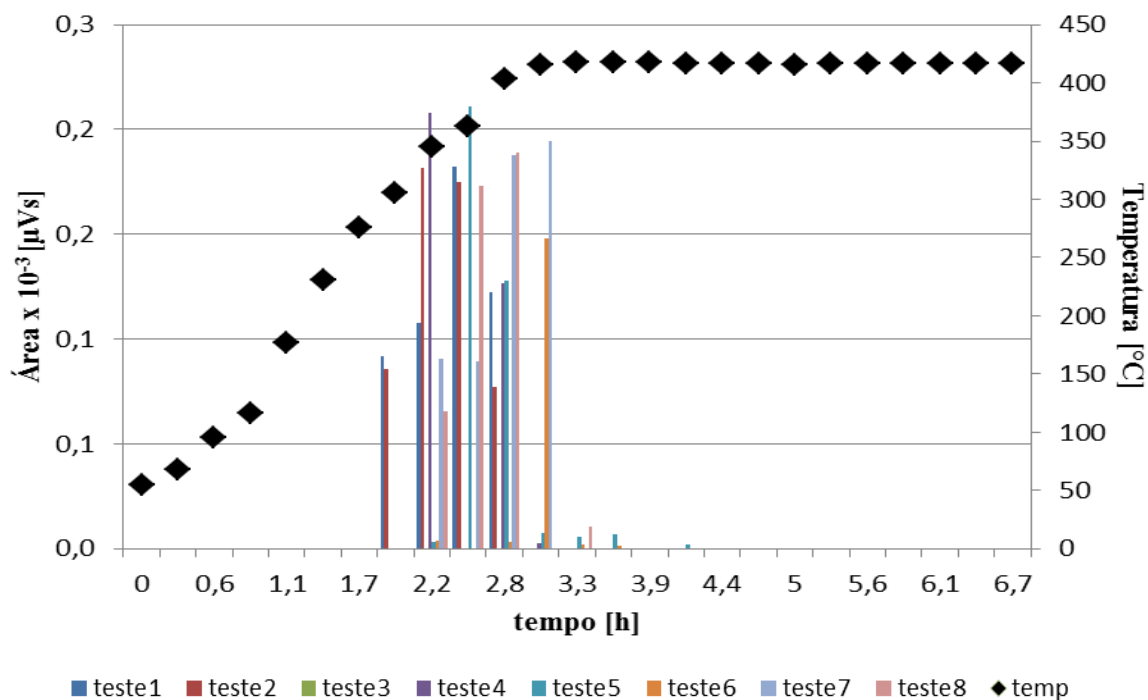


Figura 6.9 – Análise cromatográfica para o monóxido de carbono contido no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

As Tabelas 6.2 e 6.3 apresentam suas respostas em área [μVs]. Portanto, para a conversão destes valores em concentração volumétrica, foi utilizada a curva analítica desenvolvida para o metano e monóxido de carbono no Capítulo IV, podendo assim, construir outras duas tabelas, que expressam estes valores em concentração volumétrica [%], Tab. 6.4 (metano) e Tab. 6.5 (monóxido de carbono).

Tabela 6.4 – Concentração volumétrica do metano contido no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

METANO - CH₄									
Percentual de CH₄ [CV_{CH4} = (Área / 3,2099) x 10⁶] [%]									
tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	0,01	0,01	0,00	0	0	0	0	0
2,2	345	0,03	0,05	0,23	0,22	0,01	0,03	0,00	0,04
2,5	363	0,06	0,13	0,19	0,14	0,02	0,02	0,04	0,08
2,8	403	0,17	0,32	0,25	0,33	3,54	0,85	0,09	0,24
3,1	415	0,43	0,62	0,26	0,24	3,14	2,93	0,07	0,36
3,3	418	0,55	0,75	0,28	0,14	2,80	2,28	1,16	0,90
3,6	418	0,46	0,63	0,10	0,19	2,06	1,22	0,94	0,68
3,9	418	0,49	0,20	0,03	0,09	0,42	0,84	0,60	0,50
4,2	417	0,56	0,09	0,01	0,03	1,19	0,41	0,65	0,29
4,4	417	0,60	0,03	0	0,02	0,77	0,46	0,36	0,21
4,7	417	0,12	0,05	0	0,01	0,41	0,35	0,27	0,16
5	416	0,12	0	2,68	0	0,38	0,25	0,22	0,16
5,3	417	0,09	0,07	0,33	0	0,29	0,23	0,16	0,13
5,6	417	0,09	0	0,20	0,45	0,25	0,17	0,15	0,13
5,8	417	0	0	0,16	0,19	0,21	0,15	0,14	0,09
6,1	417	0	0	0,17	0,16	0,16	0,13	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0,16	0,13	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0,07	0	0	0

Tabela 6.5 – Concentração volumétrica do monóxido de carbono contido no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

MONÓXIDO DE CARBONO – CO									
Percentual de CO [$CV_{CO} = (\text{Área} / 6,8248) \times 10^3$] [%]									
tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	13,5	12,6	0	0	0	0	0	0
2,2	345	15,8	26,7	0	30,5	0,5	0,6	13,3	9,6
2,5	363	26,7	25,6	0	0	30,9	0	13,1	25,4
2,8	403	17,9	11,3	0	18,5	18,7	0,5	27,5	27,7
3,1	415	0	0	0	0,4	1,1	21,7	28,5	0
3,3	418	0	0	0	0	0,8	0,3	0	1,6
3,6	418	0	0	0	0	1,0	0,2	0	0
3,9	418	0	0	0	0	0	0	0	0
4,2	417	0	0	0	0	0,3	0	0	0
4,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
4,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5	416	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,6	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,8	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,1	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0

Para um melhor entendimento dos percentuais de metano e de monóxido de carbono emitidos ao longo dos ciclos de carbonização, gráficos representativos das Tab. 6.4 e 6.5 foram esboçados, Fig. 6.10 e 6.11.

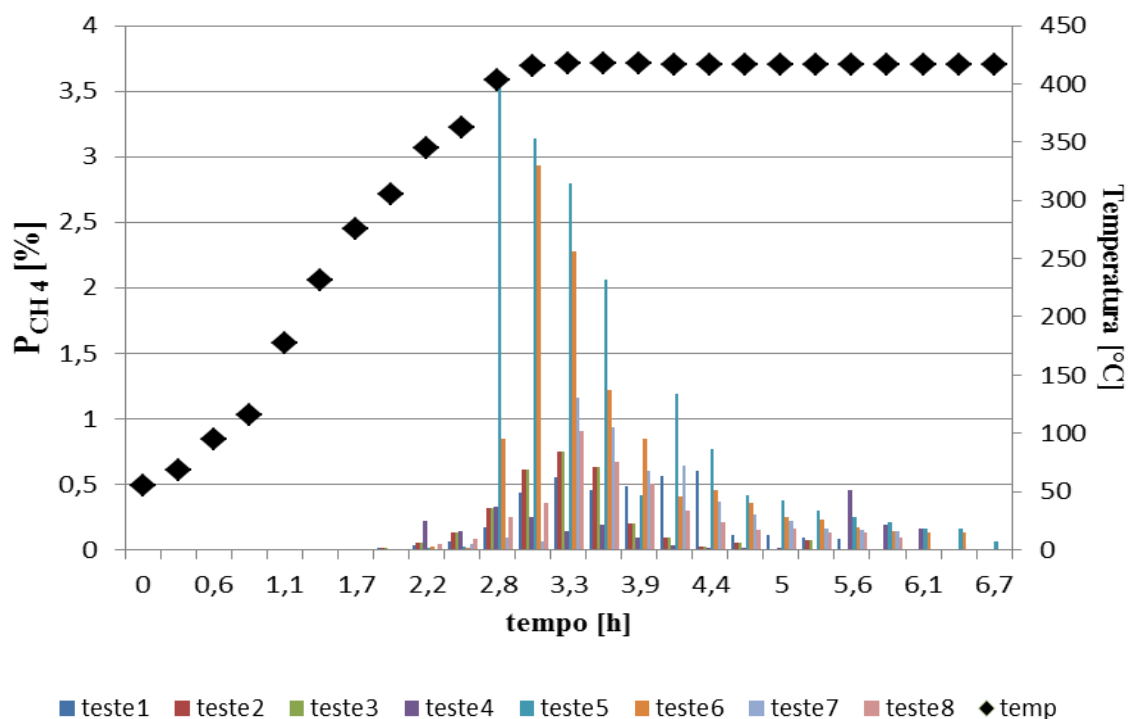


Figura 6.10 – Concentração volumétrica do metano contido no biogás coletado em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

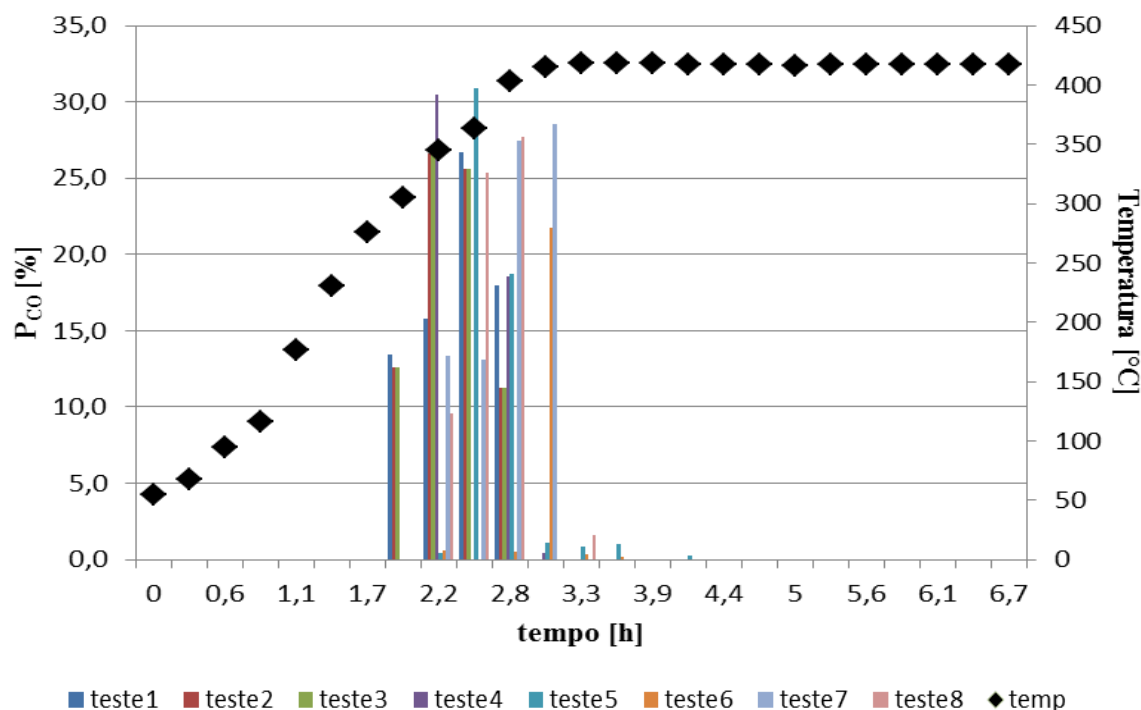


Figura 6.11 – Concentração volumétrica do monóxido de carbono contido no biogás coletado em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

De modo geral, é possível observar pelas análises cromatográficas realizadas que, os valores das emissões apresentados entre os ciclos (mesmo que estes possuam a mesma quantidade de madeira e sejam realizados utilizando os mesmos métodos) podem apresentar uma variação significativa. Isto se deve a dificuldade da padronização da madeira. De acordo com a literatura (TRUGILHO, LIMA e MENDES, 2009) a madeira apresenta variações tanto em aspectos anatômicos quanto em aspectos físico-químicos quando há uma mudança do raio e idade. Para os testes, as amostras de madeira utilizadas possuem a mesma idade, porém devido à baixa quantidade de madeira enfiada, a influência da coleta das amostras de madeira em diferentes regiões disco (variação radial) podem ser os causadores das variações. Garantir que as amostras tenham a mesma posição radial é inviável e não representaria um processo real, onde são enfiadas toras de dimensões variadas.

Entretanto é observado em todos os experimentos que a evolução da emissão de metano nos ciclos de carbonização possui comportamento semelhante. De modo geral o

metano foi evidenciado somente na etapa de pirólise, onde acontecem as reações exotérmicas. Os valores mais significativos de metano aparecem em torno de 300°C, atingindo suas maiores emissões em níveis de temperatura de 400°C. Outro comportamento típico é que mesmo com a estabilidade da temperatura em 417°C, os valores de emissão vão reduzindo.

Já para o monóxido de carbono, pode-se dizer que o seu surgimento praticamente ocorre de forma simultânea com as primeiras elevações da emissão de metano, a partir dos 300°C. Ao contrário do metano, sua emissão ocorre de forma bem rápida, aproximadamente duas horas após o início da carbonização, durando não muito além de uma hora. Considerando o ciclo de 6,7 h no processo experimental apresentado neste trabalho, pode-se afirmar que nas duas primeiras horas do processo as emissões tanto de metano quanto de monóxido de carbono não são significativas.

O período de maior emissão do monóxido de carbono ocorre na etapa de pirólise da madeira, em torno de 2,5 h após o início do processo quando a temperatura atinge níveis de 350°C. Já para o metano o período de maior emissão acontece por volta de 3,35 h de iniciar carbonização da madeira quando a temperatura atinge níveis dos 417°C. Quando os níveis de emissão do monóxido de carbono estão praticamente sendo cessados, os níveis de emissão de metano estão em seus maiores níveis. Desse modo, pode ser dito que picos de metano e monóxido de carbono não são coincidentes e possuem um intervalo de 40 min aproximadamente.

No estágio final da carbonização pode ser visto as emissões de metano diminuir drasticamente. Esse comportamento é descrito de forma geral, mas vale ressaltar que podem acontecer variações de ciclo para ciclo devido às condições das madeiras enforadas. Para que se tenha a comprovação para os tempos exatos, esse procedimento deve ser repetido em escala real, onde a quantidade de madeira enforada é muito maior.

Conforme mencionado no Capítulo IV, muitos estudos sobre os gases não-condensáveis proveniente da carbonização da madeira, tais como GOMES e OLIVEIRA (1980), BRITO e BARRICHELO (1981), SILVA (1998) e FERREIRA (2000) quantificaram as concentrações de alguns componentes e mostraram que o monóxido de carbono representa cerca de 30% da composição total e o metano oscila em torno de 3%. Agora, visto os resultados das análises cromatográficas apresentadas, é possível fazer uma

comparação com os dados apresentados pela literatura, sendo que os máximos valores atingidos pelo monóxido de carbono chegaram a corresponder a 30% da composição total, e o metano 3%. Entretanto, os valores apresentados pela literatura servem apenas como referência, sendo que os testes realizados neste estudo utilizaram madeiras de espécies diferentes dos testes apresentados pela literatura.

Os testes das análises cromatográficas em função do tempo e temperatura apresentaram uma ferramenta importante no estudo da carbonização da madeira. Por meio deste estudo foi possível quantificar a concentração volumétrica de dois dos principais compostos do biogás. Foi possível também prever o tempo no qual ocorrem as maiores emissões dos componentes e também as fases onde o biogás não possui um poder energético efetivo.

6.2 – Correlações: Análises Cromatográficas do Biogás x Vazão de fumaça

Baseado em experiências previamente adquiridas em processo de carbonização da madeira em escala industrial e por inúmeras reproduções em laboratório, foi observado que em algumas fases da carbonização, a vazão volumétrica de fumaça ocorre com maior intensidade. Nos testes apresentados anteriormente foi mostrado que os percentuais volumétricos variam com o tempo. Nesse intuito surgiram dúvidas sobre a quantidade total dos componentes (metano e monóxido de carbono) produzidos ao longo de um ciclo. Com esta informação é possível mensurar o impacto ambiental gerado ou até mesmo a quantidade de biogás (alto poder energético) que pode ser utilizado em um processo de cogeração de energia, sendo que este, em alguns momentos, praticamente não possui potencial energético significativo devido à baixa concentração de metano e monóxido de carbono em sua composição.

Para quantificar a vazão foi utilizado um gasômetro devidamente calibrado pelo INMETRO, instalado no final da linha de exaustão dos gases (Fig. 3.10). Conhecida a vazão de fumaça no ciclo e o percentual de gás metano apresentando na Fig. 5.13, pode-se quantificar a vazão total de gás metano em cada ciclo.

Durante as 6,7 h dos três ciclos de carbonização da madeira, foram realizadas leituras do visor do gasômetro e os dados, coletados em intervalos de 18min foram

anotados. Dessa forma foi possível desenvolver uma curva volume $[m^3]$ x tempo $[h]$ (Fig. 6.12).

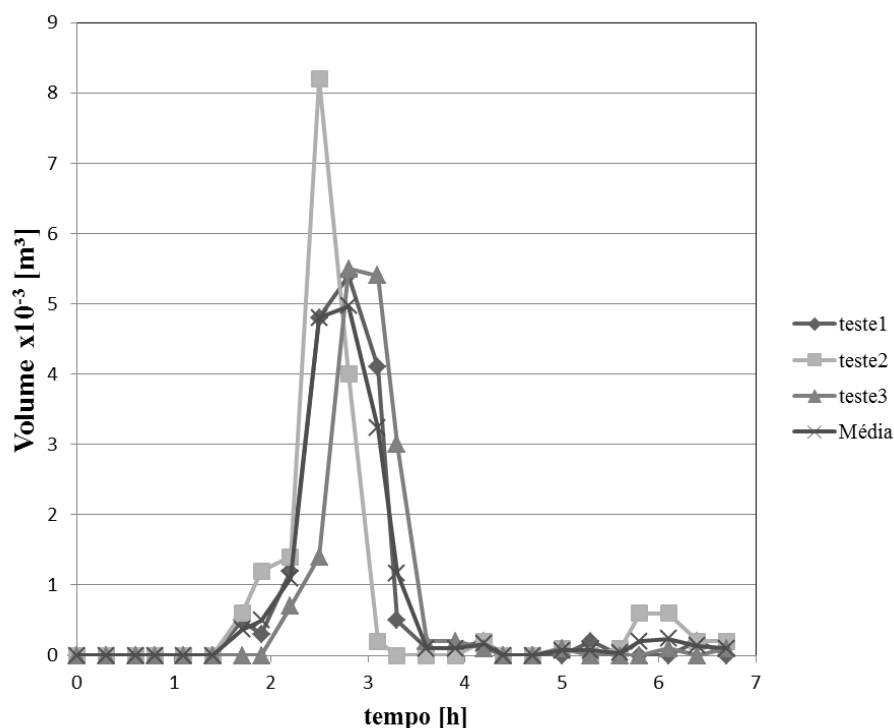


Figura 6.12 – Curva *volume x tempo* para um ciclo de carbonização da madeira

A Figura 6.12 apresenta quatro curvas *volume x tempo* para três testes de carbonização da madeira. Em todos os testes a quantidade de madeira enfiada de 0,3 kg e a curva de aquecimento foi mantida, além de todos os procedimentos descritos nos capítulos anteriores. Essas curvas apresentaram comportamentos parecidos, podendo então ser estipulada uma curva *volume médio x tempo* capaz de reproduzir o processo com precisão.

Para sanar dúvidas entre a relação do tempo de emissão dos compostos e vazão volumétrica, outros dois testes foram realizados. O experimento consistiu em realizar ciclos de carbonização da madeira, realizar análises cromatográficas do biogás coletado em diferentes níveis de temperatura e acompanhar o perfil do volume de biogás ao longo dos ciclos. As Figuras 6.13 e 6.14 representam tal experimento com as respostas dos dois testes realizados respectivamente.

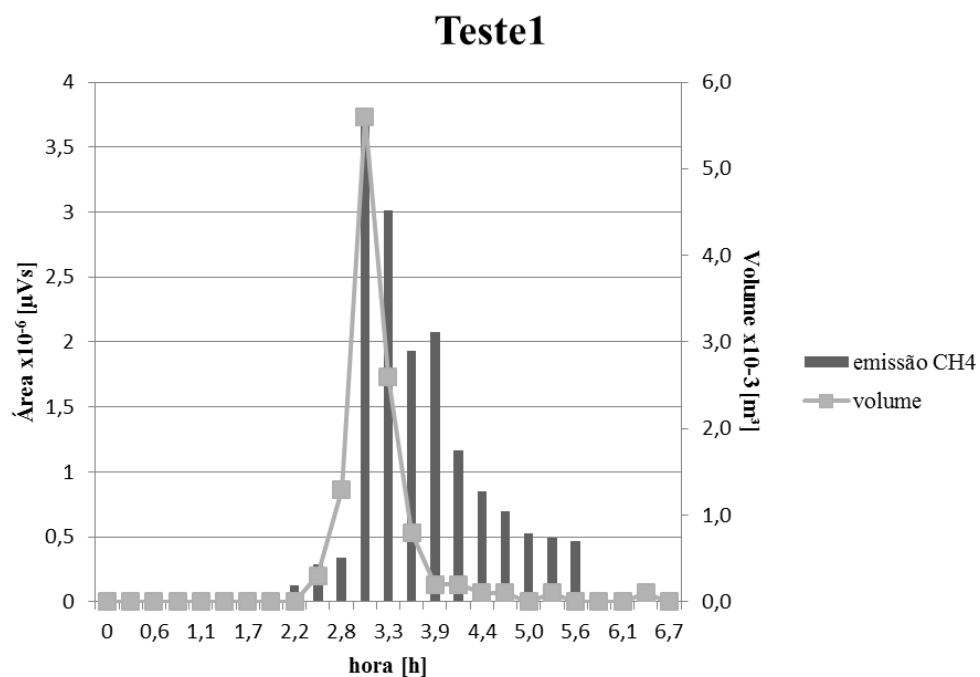


Figura 6.13 – Teste1: *Emissão de CH₄ x tempo* vs *Volume x tempo* em um ciclo de carbonização da madeira

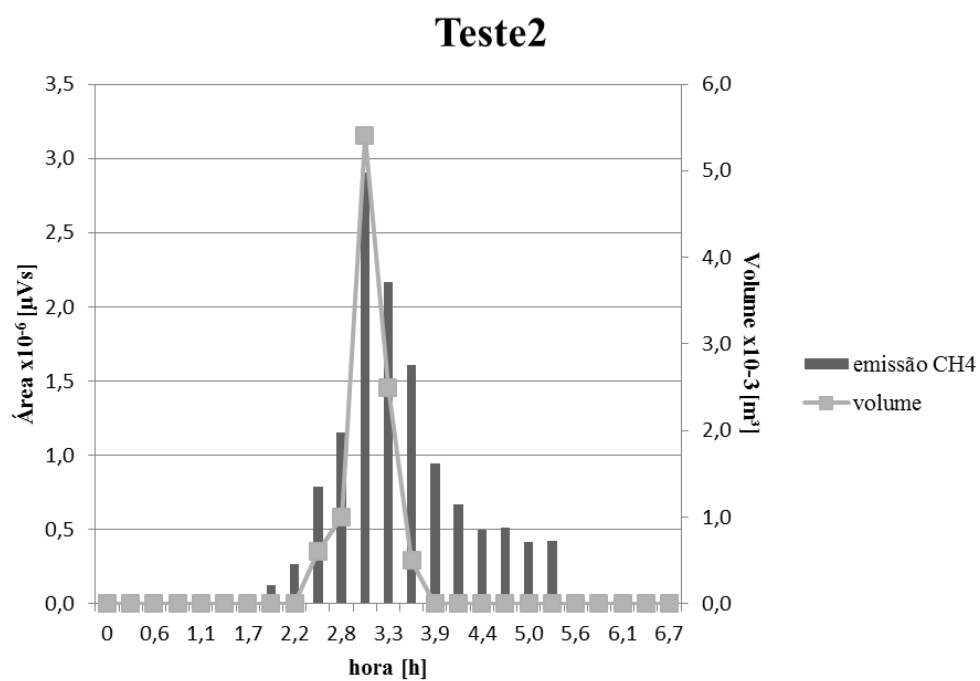


Figura 6.14 – Teste2: *Emissão de CH₄ x tempo* vs *Volume x tempo* em um ciclo de carbonização da madeira

As Figuras 6.13 e 6.14 correspondem a valores de área obtidos pelas análises cromatográficas para o metano exclusivamente. Ao analisar essas figuras é perceptível que em ambas os picos de maior emissão de CH_4 coincidem exatamente com o pico de maior volume de gás produzido em um ciclo de carbonização. Isto leva a crer, devido à tendência mostrada pelos testes realizados, e permite extrapolar o ocorrido para todos os demais casos no processo de carvoejamento.

Baseando-se na Figura 6.12, com os valores dos volumes e tempo de carbonização apresentados foi possível obter uma curva de vazão média para um ciclo de carbonização da madeira, representada pela Fig. 6.15.

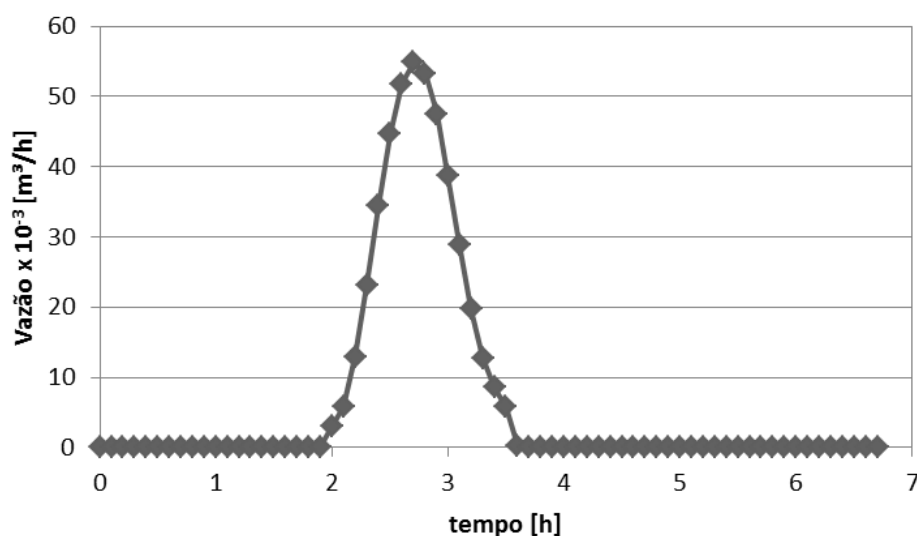


Figura 6.15 – Gráfico da vazão média do biogás resultante do ciclo de carbonização da madeira em laboratório

A Figura 6.15 é essencial para a quantificação das emissões de biogás resultante de um processo de carvoejamento. Pela figura, pode-se estimar que o intervalo de tempo no qual a vazão é mais significativa. O tempo ocorrência se encontra em média 2 h após o início do ciclo até 3,5 h, totalizando em um tempo de aproximadamente 1,5 h. O momento de maior vazão acontece em torno de 2,7 h. Observa-se também que para o restante do tempo, a figura evidencia uma vazão nula (fisicamente representa uma vazão extremamente

baixa). Como as quantidades são tão baixas, o gasômetro não possui sensibilidade para mensurá-las.

As Tabelas 6.4 e 6.5 quando associadas à curva de vazão volumétrica apresentada, formam uma importante ferramenta para estabelecer valores totais de emissão de cada componente contido no biogás, neste caso, metano e monóxido de carbono. Portanto como a curva de vazão volumétrica apresentada simboliza valores médios dos ciclos de carbonização e as Tabelas 6.2 e 6.3, mostraram que tanto o metano quanto o monóxido de carbono podem variar o momento de maior emissão de ciclo para ciclo.

Com as conclusões tiradas a partir dos dois últimos testes realizados, de que o pico de maior emissão do metano em um ciclo coincide com o pico de maior volume liberado permite readequar os valores da Tabela 6.3 (pois o volume não foi mensurado nos testes apresentados). A ideia é colocar todos os picos de maior emissão de metano em coincidência com os demais picos dos outros testes. Tomando a Tab. 6.3 e os testes apresentados pelas Fig. 6.13 e 6.14 pode ser observado que a maioria dos picos de maior concentração de metano apareceu em torno de 3,6 h. Visto a possibilidade de coincidir todos os picos em um só momento, foi construída a Fig. 6.16 para o metano (Tab. A.1, Apêndice B).

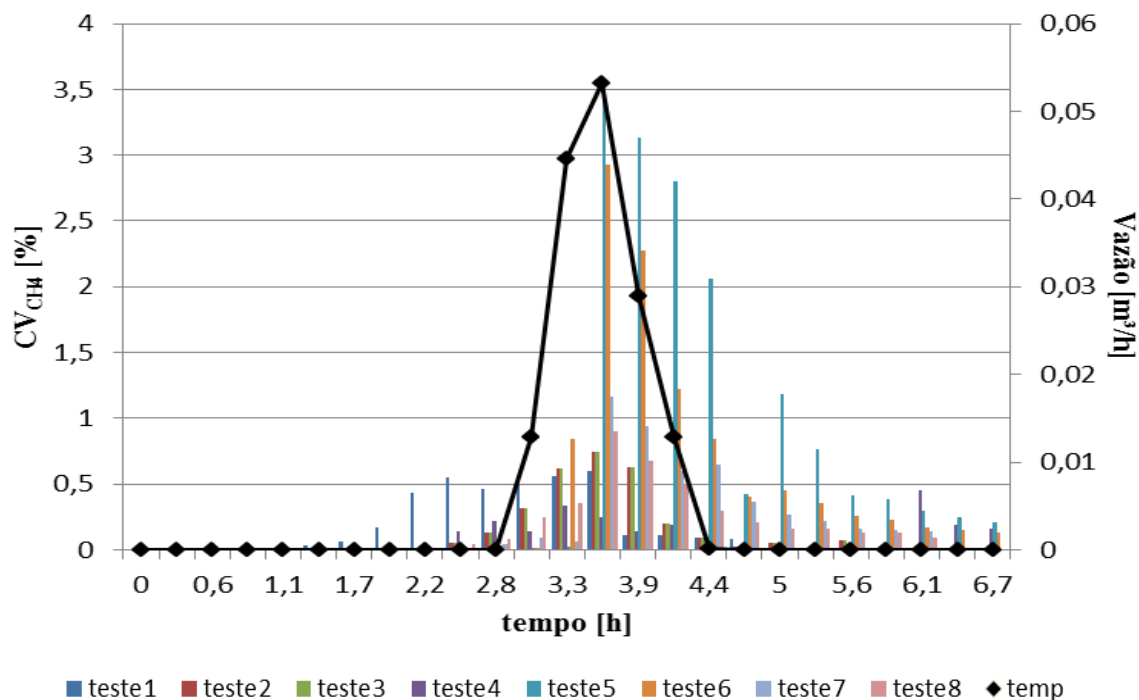


Figura 6.16 – Picos de emissão de metano e de vazão máxima em concordância para um tempo estipulado de 3,6 h

Para a construção da Fig. 6.16 determinou-se um tempo no qual ocorriam as maiores incidência de metano, 3,6 h. Por meio deste tempo todos os picos de emissão máxima foram posicionados em função. Os demais picos foram reposicionados de acordo com o pico de emissão máxima respeitando os mesmos tempos de um para outro.

Já para o monóxido de carbono, tomou-se como base o pico de emissão máxima do metano, realinhado todos os picos de monóxido de carbono em função deste (Tab. 6.4). Assim, foi construída a Fig. 6.17 (Tab. A.2, Apêndice B), com representação reestruturada para o CO.

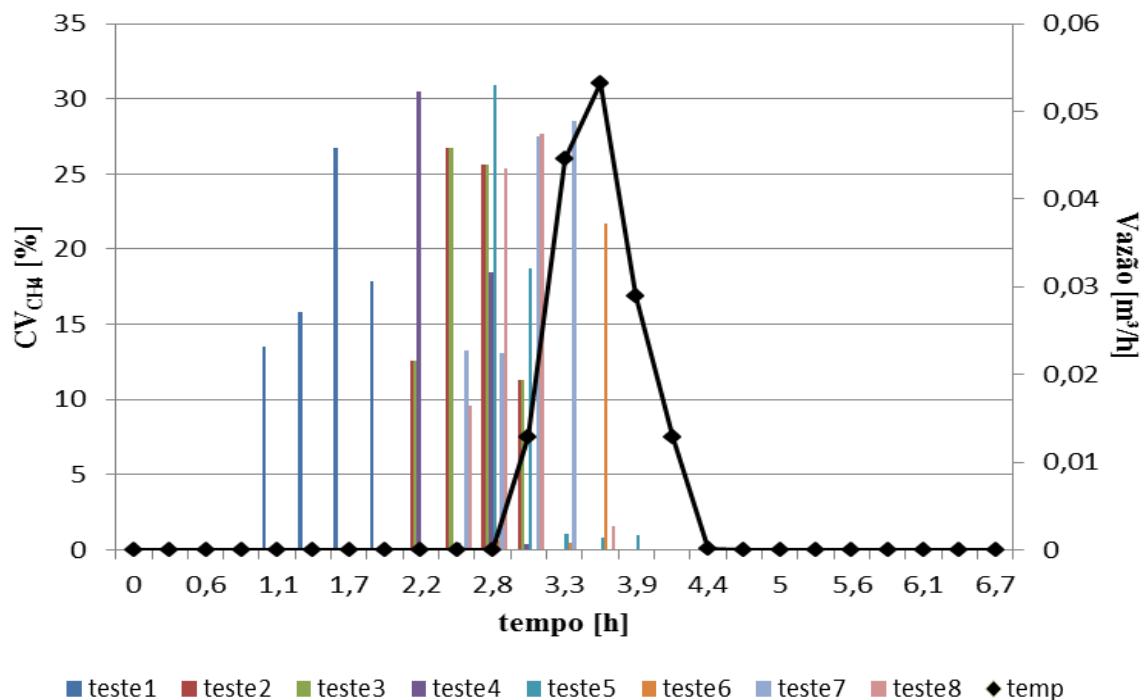


Figura 6.17 – Picos de emissão de monóxido de carbono e de vazão máxima em concordância para um tempo estipulado de 3,6 h

Analisando a Figura 6.17 é percebido que as concentrações de monóxido de carbono encontram na maioria dos casos, fora da faixa de maior vazão volumétrica. Estes resultados, tanto da Fig. 6.16 quanto da Fig. 6.17 possuem uma grande relevância e traçam uma solução para a quantificação final dos componentes apresentados no biogás expelido pelo processo de carbonização da madeira.

De posse de todos estes dados apresentados, o percentual de metano e de monóxido de carbono em função do tempo de carbonização, e da curva de vazão da fumaça durante o ciclo, pode-se construir uma tabela na qual contém os valores de vazão para cada componente ao longo de um ciclo de carvoejamento. As Tabelas. 6.5 e 6.6 e consequentemente as Figs. 6.18 e 6.19, que representam a vazão de metano e monóxido de carbono em função do tempo de carbonização.

Tabela 6.5 – Valores das vazões de metano em ciclos de carbonização da madeira

VAZÃO DE METANO - CH₄ [m³/h]									
tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	0	0	0	0	0	0	0	0
2,2	345	0	0	0	0	0	0	0	0
2,5	363	0	0	0	0	0	0	0	0
2,8	403	0	0	0	0	0	0	0	0
3,1	415	0,6331	0,4135	0,3230	0,1809	0,0129	0,0258	0,1163	0,3101
3,3	418	2,4980	2,7657	1,1598	1,4721	0,0892	3,7916	0,3123	1,6059
3,6	418	3,1955	3,9943	1,4912	1,2782	18,8533	15,6046	6,1779	4,7932
3,9	418	0,3469	1,8213	0,2891	0,4047	9,0778	6,5915	2,7176	1,9659
4,2	417	0,1534	0,2557	0,0384	0,2430	3,5804	1,5600	0,7672	0,6394
4,4	417	0,0016	0,0016	0,0002	0,0016	0,0369	0,0151	0,0117	0,0052
4,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5	416	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,6	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,8	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,1	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 6.6 – Valores das vazões de monóxido de carbono em ciclos de carbonização da madeira

VAZÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO - CO [m³/h]									
tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	0	0	0	0	0	0	0	0
2,2	345	0	0	0	0	0	0	0	0
2,5	363	0	0	0	0	0	0	0	0
2,8	403	0	0	0	0	0	0	0	0
3,1	415	0	0,0015	0	0,0001	0,0024	0	0,0036	0,0036
3,3	418	0	0	0	0	0,0005	0,0002	0,0127	0
3,6	418	0	0	0	0	0,0004	0,0116	0	0,0009
3,9	418	0	0	0	0	0,0003	0	0	0
4,2	417	0	0	0	0	0	0	0	0
4,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
4,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5	416	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,6	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,8	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,1	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0

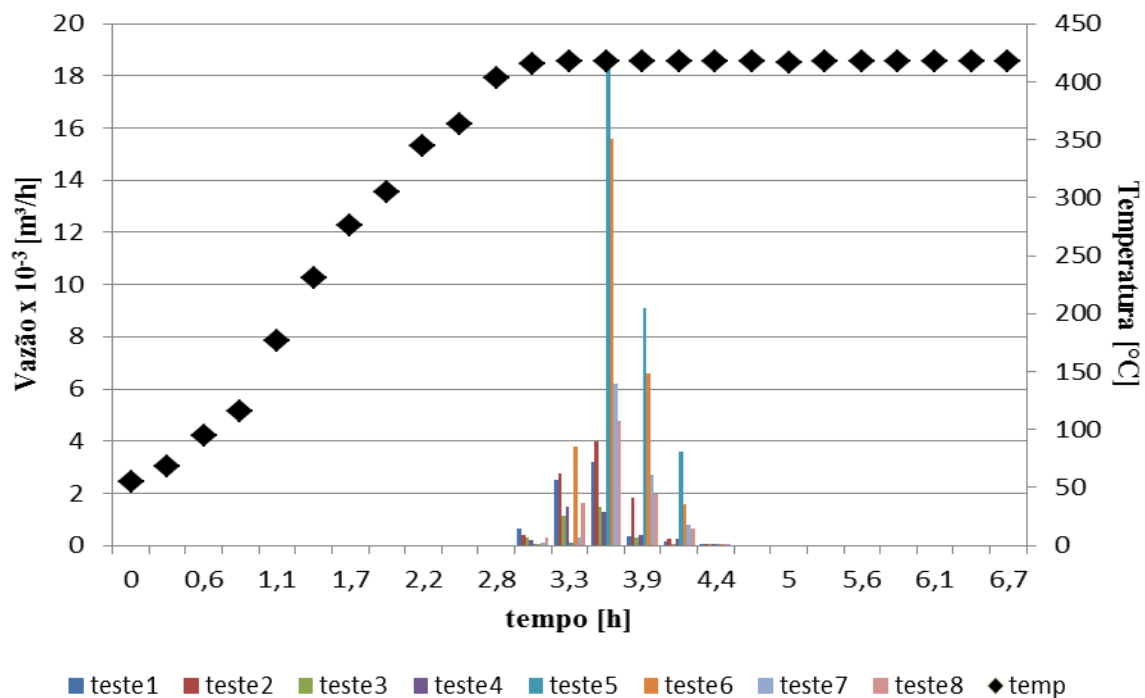


Figura 6.18 – Vazão de metano em função do tempo e temperatura de carbonização

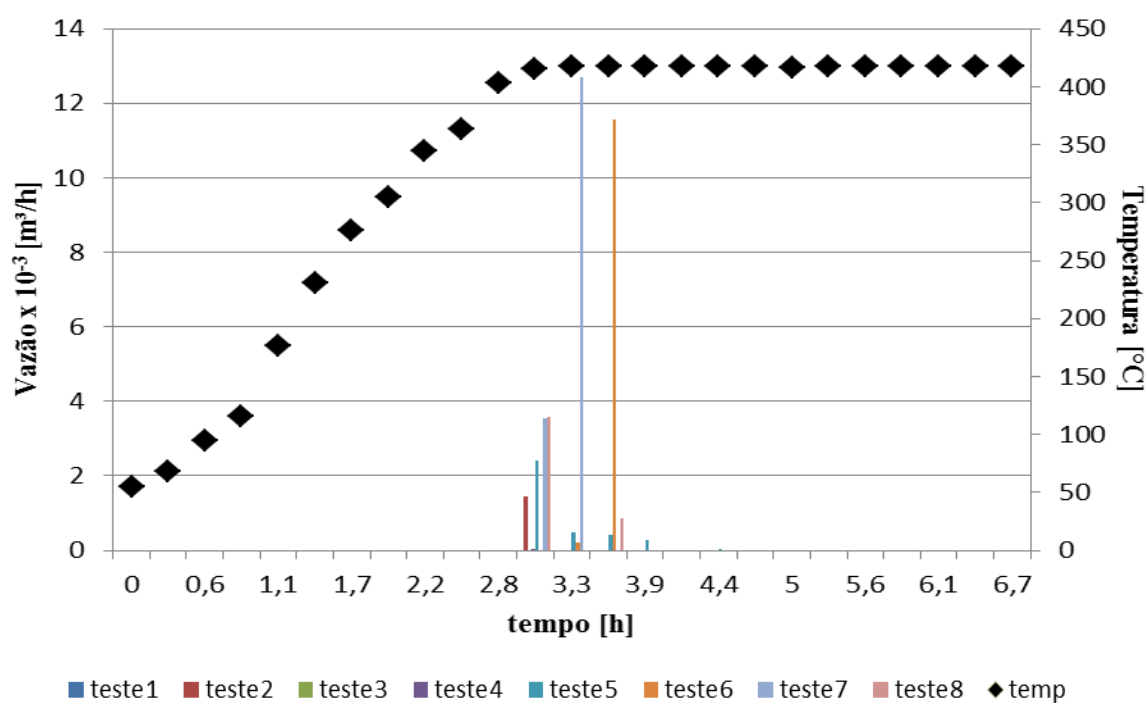


Figura 6.19 – Vazão de monóxido de carbono em função do tempo e temperatura de carbonização

As duas tabelas apresentadas anteriormente juntamente com as duas figuras, permitem visualizar a emissão de metano e monóxido de carbono em cada ciclo ponto a ponto. Entretanto, para que se possa determinar o volume total nos ciclos, deve-se calcular a área sob as curvas de cada ciclo.

Para este cálculo foi utilizada a integração numérica utilizando-se a regra dos trapézios. A sequência de comandos se encontra no Apêndice A e demonstra o procedimento de cálculo para o aplicativo computacional *MatLab* para os componentes tendo como referência as Tabs 6.5 e 6.6.

Os resultados obtidos são expressos na Tab. 6.7 que correspondem aos valores de volume total dos componentes correspondentes aos testes:

Tabela 6.7 – Valores do volume dos componentes total liberados durante ciclos de carbonização

Volume total $\times 10^{-4}$ [m³]		
teste	metano	monóxido de carbono
1	1,8842	0
2	2,6038	3,6501
3	0,9144	0
4	2,9705	0,1292
5	2,6679	9,4140
6	0,9793	35,0
7	9,3092	41,0
8	8,0070	12,0
Média	3,6670	16,866
Desvio Padrão	3,1907	16,350

Até agora, tem-se de forma independente o volume total de metano e de monóxido de carbono liberado durante os ciclos de carvoejamento. Acredita-se que o alto índice do desvio-padrão possa estar relacionado à variação das características da madeira enfiada em um determinado ciclo. Espera-se que se possa vir a diminuir este índice utilizando-se amostras de uma mesma região do disco de madeira coletado para as análises. Para a

obtenção do volume total de biogás produzido durante os ciclos foi adotada como referência a curva de vazão média, Fig. 6.15 e os mesmos cálculos apresentados no Apêndice A (código *MatLab*). Os cálculos apresentaram uma resposta do volume total médio para um ciclo de carbonização de 0,0423 m³ (42,3 litros).

Com o valor da quantidade total média de biogás produzido e pelo volume médio total de cada componente (Tab. 6.7) pode-se dizer que a quantidade de metano e monóxido de carbono produzidos ao longo de um ciclo é de aproximadamente 1% (0,423 litros) e 4% (1,692 litros) respectivamente.

6.3 – Análise preliminar do potencial energético contido no biogás em escala laboratorial

O volume total médio de biogás produzido em um ciclo de carbonização em laboratório foi calculado em $V_{total} = 0,0423[\text{m}^3]$. Foi visto que a porcentagem média de metano contida no volume total do biogás corresponde a cerca de 1% e a de monóxido de carbono a 4%. Dessa forma, o volume total de metano (V_{CH_4}) e de monóxido de carbono (V_{CO}) podem ser escritos, respectivamente, como: $V_{CH_4} = 4,23 \times 10^{-4}[\text{m}^3]$ e $V_{CO} = 16,92 \times 10^{-4}[\text{m}^3]$.

Utilizando os dados da Tab. 6.1 (COSTA, 2013), tem-se que poder calorífico superior para o metano (PCS_{CH_4}) corresponde a $PCS_{CH_4} = 39.835,4[\text{kJ}/\text{m}^3]$ e para o monóxido de carbono (PCS_{CO}) corresponde a $PCS_{CO} = 12.598,52[\text{kJ}/\text{m}^3]$.

Assim, a energia (Q) contida no biogás pode ser escrita conforme a Eq. 6.1, onde V representa o volume e o PCS o poder calorífico de cada substância.

$$Q = V \times PCS \quad \text{Eq. 6.1}$$

Então, Eq. 6.1 possibilita calcular a energia contida no biogás a partir das emissões de metano (Q_{CH_4}) em um ciclo de carbonização. Para isso será utilizado o volume total de metano (V_{CH_4}) e o poder calorífico superior do metano (PCS_{CH_4}). Assim a seguinte equação pode ser reescrita (Eq. 6.2):

$$Q_{CH_4} = V_{CH_4} \times PCS_{CH_4} \quad \text{Eq. 6.2}$$

Por meio da Eq. 6.2, calculou-se que as emissões de metano proporcionaram o equivalente a $Q_{CH_4} = 16,850 \text{ [kJ]}$. Repetindo o mesmo procedimento para o monóxido de carbono (Q_{CO}) tem-se:

$$Q_{CO} = V_{CO} \times PCS_{CO} \quad \text{Eq. 6.3}$$

Assim, constatou-se que $Q_{CO} = 21,317 \text{ [kJ]}$.

Logo, a energia liberada pelo biogás, levando em conta apenas as emissões de metano e monóxido de carbono durante o ciclo de carbonização da madeira em laboratório, é dada por (Q_{total}), ou seja,

$$Q_{total} = Q_{CH_4} + Q_{CO} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Assim, tem-se que: $Q_{total} = 38,1670 \text{ [kJ]}$.

A quantidade de madeira enforcada utilizadas nos testes relativos a este trabalho é muito pequena quando comparada à quantidade enforcada em fornos industriais modelo RAC 220. Em média, em um forno industrial cerca de 130 toneladas de madeira são usadas por ciclo. Logo, com base na vazão obtida em laboratório, estima-se que sejam liberados aproximadamente 20.000 m^3 de biogás em um forno industrial. Conclui-se então que sejam descartados aproximadamente $16,5 \text{ GJ}$ em um ciclo durante a pirólise da madeira. Vale lembrar que esta seria a energia liberada pelo biogás expelido de apenas um forno. A empresa em questão tem 70 fornos do mesmo modelo.

Analisando os componentes do biogás de forma individual, uma UPC com as características descritas chega a descarregar na atmosfera cerca de 200 m^3 de metano e 800 m^3 de monóxido de carbono. O metano quando queimado, se transforma em CO_2 . Além de produzir energia, reduz seu fator de impacto quanto ao efeito-estufa em 21 vezes. Além da

redução quanto aos impactos ambientais, sua transformação pode gerar em créditos de carbono que a exemplo da *Chicago Climate Exchange – CCX*, o preço médio era de US\$1.00 por tonelada de carbono fixada. Entretanto, a depender do contexto do mercado, os tipos de créditos e a forma de comercialização, os preços variam. (RODIGHERI, GRAÇA e LIMA, 2005).

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Os primeiros dados da produção deliberada do carvão vegetal datam mais de mil anos, portanto ainda o processo, como práticas e tecnologias de carbonização da madeira, continua sendo o mesmo de muitos anos atrás. Mesmo com o constante crescimento da produção de carvão vegetal MME (2014) as tecnologias são ultrapassadas e o rendimento na produção são extremamente baixo, cerca de 30%.

A Empresa na qual se baseou o processo em âmbito industrial possui uma unidade de silvicultura e é responsável pela produção de carvão vegetal, fundamental para a produção de ferro-liga e ferro-gusa. Nessa Unidade, há mais de 70 fornos retangulares de alvenaria modelo RAC 220, capazes de enforar por ciclo aproximadamente 130 toneladas de madeira provenientes de plantios clonais produzindo apenas 30 toneladas de carvão. Esses fornos RAC 220 praticamente são desprovidos de quaisquer instrumentos de controle e tampouco de equipamentos de coleta ou aproveitamento dos subprodutos da carbonização da madeira.

Nesse intuito, a partir da década de 70 estudos vêm sendo desenvolvidos, mas o baixo investimento das empresas e órgão públicos destinados a esse setor ainda é o grande impasse. Todavia, projetos inovadores, com perspectivas de ganhos, sejam qualitativos ou quantitativos, são sempre de bom grado.

Assim, este estudo, teve como objetivo determinar a quantidade total de gás combustível produzido em ciclos de carbonização da madeira em laboratório. Querendo

alcançar tal objetivo, num primeiro momento foram compreendidos os principais parâmetros que influenciam o processo de carbonização, tais como práticas operacionais, funcionamento do forno, entendimento sobre o comportamento e propriedades da madeira e o processo de carbonização. Essa compreensão possibilitou construir uma bancada experimental capaz de reproduzir o processo em laboratório.

Para completar a bancada experimental foi desenvolvido um sistema de coleta de biogás que cumprem as normas exigidas aos protocolos do MDL, tornando possível sua aplicação na aquisição de certificados de redução de emissão de gases poluentes do meio ambiente.

Em detrimento das análises cromatográficas, foi necessário desenvolver um Método Cromatográfico Padrão capaz de quantificar valores de metano, dióxido e monóxido de carbono contido em amostras de biogás produzido ao longo de um ciclo de carbonização. As análises cromatográficas permitiram identificar os tempos de retenção para cada componente, sendo 2,2 s para o monóxido de carbono, 2,8 s para o dióxido de carbono e para o metano, 6,9 s. Embora tenha identificado o tempo de retenção dos componentes numa amostra, o Método não apresentou sensibilidade para a quantificação do dióxido de carbono, somente o monóxido de carbono e metano possuem resultados quantitativos neste trabalho.

Outro ponto estudado foi a influência do tempo de armazenamento do biogás em *bags Tedlar*. Estes recipientes mostraram ser ideal para tal prática. Só a partir de então foi possível construir as curvas analíticas capazes de mensurar com precisão dois dos componentes (CO e CH₄) em percentual volumétrico usando como equipamento de detecção o Cromatógrafo GC 2014 como sensor FID/TCD, coluna *Supelco Carboxen 1010* e Método Cromatográfico Padrão.

Para este trabalho, foi construída uma curva de aquecimento capaz de reproduzir o procedimento de carbonização industrial em escala laboratorial com fidelidade. Para isso, análises imediatas realizadas com o carvão produzido a partir da curva ajustada mostraram concordância com os valores exigidos pela siderurgia (OLIVEIRA 2009), sendo assim a curva de aquecimento desenvolvida é considerada adequada para o processo em laboratório.

Análises cromatográficas do biogás em diferentes níveis de temperatura mostraram que os componentes presentes no biogás apresentam diferentes concentrações ao longo do ciclo. Essas análises proporcionaram conhecer o momento em que o biogás é mais propício para possíveis aproveitamentos energéticos. O período em que se encontra com maior valor energético, oscila em torno 3,5 h e a uma temperatura de 417°C. Entretanto, a partir das 2,75 h do início do processo até as 4,25 h, quando a temperatura atinge níveis de 300°C a 417°C num intervalo de 1,5h é considerado o melhor momento para se coletar o biogás.

Para uma quantidade de madeira enfiada equivalente a 0,3 kg, o volume total de biogás liberado no processo de carbonização apresenta um valor médio de 0,0423 m³ (42,3 litros). Tratando os componentes de forma isolada, tem-se um volume médio total de metano de $4,2 \times 10^{-4}$ m³ (0,4 litros) e $1,7 \times 10^{-3}$ m³ (1,7 litros) para o monóxido de carbono. Esses valores correspondem a cerca de 1% e 4%, respectivamente, do volume total do biogás.

Foi calculada a energia total produzida para ciclos realizados em laboratório com uma quantidade equivalente a 0,3 kg de madeira. O valor calculado foi de 38,2 kJ/ciclo. Estima-se então que para um ciclo de carbonização realizado em um forno modelo RAC 220 com capacidade de enfiar 130 t de madeira, chega a descarregar em sua fase de pirólise, cerca de 20.000 m³ de biogás para a atmosfera, 200 m³ de metano e 800 m³ de monóxido de carbono. Essa energia associada às dos outros fornos existentes é capaz de sustentar facilmente o funcionamento de uma UPC (escritório e oficina mecânica).

Este trabalho mostrou ainda que, para que o biogás possa realmente ser aproveitado e talvez incinerado, inicialmente deve-se conhecer a curva de emissões de gases combustíveis ao longo do ciclo de carbonização. Várias empresas vêm tentando promover a queima do biogás baseadas apenas no empirismo e experiência dos técnicos em carbonização utilizando fornos RAC 220. O que se constatou foi uma sequência de erros e falhas operacionais que culminaram no entupimento das tubulações devido ao excesso de gases condensáveis (alcatrão, líquido pirolenhoso e outros) e consequentemente no rompimento (explosão) das mesmas. Assim, verifica-se que a partir deste estudo, trabalhos futuros podem ser desenvolvidos com o intuito de promover a queima controlada do biogás. Nesse sentido, conhecida a curva de emissões de gases condensáveis (não avaliada

neste trabalho) e não-condensáveis (foco deste trabalho), pode-se projetar um queimador adequado ao processo e estudar a necessidade de enriquecimento do biogás com algum outro gás combustível comercial, para que se tenha uma combustão controlada.

A contínua expansão do trabalho nesse segmento de atividade aponta para a melhoria das posturas dos órgãos dirigentes com relação às suas atribuições. Percebe-se, cada vez mais, que a competitividade empresarial apresenta tendências no sentido de evoluir juntamente com as novas tendências científicas e aprovar a manutenção dos paradigmas corporativos. Por fim, conclui-se que é fundamental ressaltar a necessidade de renovação processual. Esse trabalho introdutório representa ser uma importante ferramenta para os processos de carbonização industrial da madeira além de permitir desenvolver novas propostas ambientais e financeiras.

7.1 – Propostas de Trabalhos Futuros

Os gases provenientes de alguns processos de produção podem apresentar alto potencial energético, como processos de fabricação de ferro-ligas, aços e inclusive o gás proveniente da pirólise de biomassa. Já é comum que empresas reutilizem estes gases em diversos setores através do processo de cogeração de energia, tais como geração de energia elétrica, fornecimento de calor para caldeiras, fornos de tratamento térmico em geral, processo e aciarias são alguns exemplos. Atualmente as empresas buscam cada vez mais a sustentabilidade, sendo assim estudos sobre o aproveitamento energético vêm ganhando força cada vez mais.

Muitos gases resultantes de processos industriais possuem um grande potencial energético e geralmente são desperdiçados (GOMES, 1989), resultando ainda em impactos ambientais sendo que estes gases podem ser classificados como poluentes do ar atmosférico devido à presença de gases tóxicos (monóxido de carbono), gases mal odorosos (metano e eventuais gases de enxofre de baixo peso molecular, tais como os mercaptanos), que são facilmente percebidos pelos indivíduos expostos e pela população em geral (GOMES, 2010).

Nestas condições é conveniente que o estudo da etapa de pirólise de biomassa que sejam continuados, e compreendam com maior afinco a associação dos perfis térmicos dos

ciclos de carbonização com estudos voltados aos impactos ambiental gerados pelos subprodutos. A fim de minimizá-los ou até mesmo vir a eliminá-los.

Entretanto, para a realização desses estudos necessita-se de informações cruciais para o seu funcionamento, como a composição percentual dos compostos que constituem o biogás gerado durante um ciclo de carbonização como já discutido nos capítulos anteriores.

Este estudo mostrou o potencial energético que o biogás possui. Tentativas de aproveitamento do biogás foram realizadas em laboratório e muitas dificuldades foram encontradas. As figuras apresentadas no Capítulo anterior (Figs. 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5) representam os testes realizados em escala industrial e laboratorial. Foi visto a dificuldade de se estabelecer uma chama que seja capaz de se estabilizar durante o processo de produção de carvão vegetal. Durante o processo de carbonização da madeira, o biogás muda o seu percentual volumétrico, energético e também apresenta diferentes concentrações para os componentes que o constitui.

Sendo assim, um grande passo foi dado para a colaboração de estudos quanto ao aproveitamento do biogás, conhecendo o momento de maior concentração do percentual volumétrico de gases combustíveis, pode-se propor uma melhor estabilidade para a chama, caso o biogás seja queimado neste instante.

Outro avanço seria quanto ao conhecimento das propriedades do biogás. Estudar a variação do poder calorífico, ao longo de um processo de carbonização complementar o estudo proposto e mostraria o real poder energético do biogás. Nesse sentido tornaria mais fácil o procedimento de estabilização da chama.

Normalmente a causa dos fracassos dos projetos que envolvem a utilização do biogás gerado no processo de carbonização da madeira está vinculada diretamente ao manejo do biogás. Os problemas mais encontrados são devidos ao alcatrão presente que, ao entrar em contato com superfícies mais frias (refratárias) ou que perdem calor facilmente (metais) se solidifica, inviabilizando muitos procedimentos como no caso dos queimadores. Muitas são as dificuldades em trabalhar com os subprodutos da carbonização e poucos são os equipamentos destinados a esta prática. O que acontece normalmente são adaptações, principalmente no âmbito laboratorial. Os materiais mais problemáticos são principalmente mangueiras, colas e conexões que normalmente não resistam à alta temperatura dos gases

expelidos no processo. A Figura 7.1 exemplifica o que a alta temperatura é capaz de proporcionar nos materiais escolhidos para tal aplicação.



Figura 7.1 – Mangueira de gás perfurada devido à alta temperatura do biogás no ponto de coleta

Outro fator agravante é a presença de ácidos pirolenhosos que além de causar irritações nos olhos e mau-odor, causa corrosão dos tubos e equipamentos. Já a presença do alcatrão nos dutos e equipamentos causa o entupimento destes resultando em um mau funcionamento dos mesmos (Fig. 7.2).



Figura 7.2 – Presença de ácido acético e alcatrão provocando mau funcionamento dos equipamentos

Com o estudo apresentado, chegando a conhecimento público, pode vir a ganhar força quando gestores responsáveis pelo processo de carvoejamento demandarem equipamentos destinados a tais funções.

Outro passo importante e resultar num grande salto do entendimento do assunto caso fosse estudada, seria realizar a construção de um modelo numérico no qual se possa reproduzir o processo de combustão deste gás em laboratório. Para que o modelo seja robusto, poderiam ser utilizadas como base as informações obtidas nos capítulos anteriores (percentual volumétrico dos componentes presentes no biogás nos distintos estágios de produção do carvão e a curva *Emissão x tempo*, temperatura, vazão e densidade) e associá-las as propriedades termodinâmicas.

Num segundo passo, a fim de sanar os problemas apresentados, a “limpeza” do biogás, procedimento quase inevitável será realizado, para que se possam retirar os materiais condensáveis (água, alcatrão e extratos pirolenhosos) além de particulados sólidos. A bancada de coleta de biogás (apresentada no Capítulo III) é suficiente para que se faça tal limpeza. Somente após todos estes procedimentos deverá iniciar o estudo da queima do biogás.

Para que se possa obter uma chama consistente tendo o biogás como combustível é necessário que se tenha a curva *Emissão x tempo*. Espera-se que esta curva possa fornecer o momento adequado para o início da queima do gás e a sua duração e assim fornecer uma chama estável.

Nas dependências do LTCM foi examinado o poder energético do biogás (produzido em escala laboratorial utilizando as bancadas apresentadas no Capítulo III) por meio de sua combustão. A chama se manteve estável e firme com uma coloração bem azulada. Para isso foi utilizado uma chama piloto de gás butano para auxiliar na em sua queima (Fig. 6.3). Entretanto este processo foi realizado através de métodos de tentativas e erros, baseados no empirismo e experiências adquiridas ao longo dos anos com o processo.

A partir daí as aplicações são inúmeras (utilização do biogás como combustível), principalmente em ciclos energéticos (ciclos de potência a gás e em ciclos de potência a vapor) para que se faça a cogeração de energia. Após a utilização do biogás como combustível, os produtos da combustão passam a ser considerados “fumos com baixo teor de Gases Efeito Estufa (GEE)”. Apesar dessa classificação, esses fumos, muitas vezes ainda possuem alto poder energético agregado, como mostrado por THERMYA (2012). Uma ideia é que se possam realizar meios de captação dessa energia excedente (por meio de recuperadores ou mesmo um motor *Stirling*) e reintroduzi-la no sistema ou colaborando em outras etapas da carbonização, como na secagem da madeira (LÚCIO, 2006) tornando o processo de produção de carvão vegetal além de mais rentável, também sustentável.

Por fim, foi mostrada a dificuldade de mensurar o dióxido de carbono, que devido à ineficiência do Método Cromatográfico Padrão não pode ser considerado neste trabalho. Para complementar o estudo realizado, um novo método capaz de quantificar o dióxido de carbono com uma maior precisão deverá ser desenvolvido. A literatura mostrou que cerca de 30% da composição do biogás é constituída por CO₂, principal responsável para o aquecimento global e causador do efeito-estufa. Então para que estudos voltados à emissão de gases não condensáveis e à captação de créditos de carbonos, o método cromatográfico destinado a tal componente é de grande relevância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMELOTI, G. B; CARVALHO, S. R. **Simulação numérica do processo de aquecimento e dinâmica dos gases no interior de um forno industrial**, CREEM – Congresso Regional dos Estudantes de Engenharia Mecânica, 2010. Viçosa, MG.

ASSIS, C. O. **Sistema alternativo para carbonização de madeira. 2007. Dissertação (mestrado)**. Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG.

BARCELOS, D. C. **Forno Container para a produção de carvão vegetal: desempenho, perfil térmico e controle da poluição**. 2002. Tese (doutorado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Brasil.

BASTOS FILHO, J. G. **Desenvolvimento de um forno metálico para carbonização da madeira**. 1988. 37 F. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG 1988.

BIEDERMANN, F. CARLSEN, H; SCHOCH; M. OBERNBERGER, I. **Operating experiences with a small-scale CHP pilot plant based on a 35 kWel hermetic four cylinder Stirling engine for biomass fuels**. 2003. In: Vincenzo Naso (ed), Proceedings of the 11th International Stirling Engine Conference, rome, 19-21 November, department of Mechanical and Aeronautical Engineering, University of Rome "La Sapienza". Rome, Italy.

BIZZO, V. A. **Geração, Distribuição e Utilização de Vapor**. Acessado em 02/09/2011. Disponível em <<http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP1.pdf>>.

BORGES, V. L. **Desenvolvimento do método de aquecimento plano parcial para a determinação simultânea de propriedades térmicas sem o uso de transdutores de fluxo de calor**. Tese (doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil. 2008.

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

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia**. 1981. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, Departamento de Silvicultura da ESALQ – USP, Série Técnica, Piracicaba – SP.

BRITO, O. J; BARRICHELO, L. E. G. **Carvão vegetal de madeira de desbaste de Pinus**. Circular Técnica, nº 146, junho, 1982. Piracicaba, SP.

BRITO J. O; MOURA, L. F; MIZUTA, D. CERIBELLI, U. L; STTORTO, T. G; SILVA, M. G. C; PROTTI, N. CUNHA, F. A; DAMASCENO, F. R; FLEURY, F. C; ANDRADE, H. B; FREITAS, G. D; MORAIS, L. A. S; RODRIGUES, P. G. C. **Estudo sobre emissão de gases de efeito estufa em processos de produção de carvão vegetal**. LQCE, Relatório técnico. 2011. Piracicaba, SP.

CAMPOS, A. T; SANTOS. E. P; CASIMIRO, E. L. N; NAGAE, E. Y; FILHO, W. W; DAGA, J. **Análise energética de biodigestores tubulares usando dejetos de suínos**. An. 5. Enc. Energ. Meio Rural. 2004.

CAMPOS, C. M. M. **Physical aspects affecting granulations in UASB Reactors**. 1990. 459f. Thesis (Ph.D.)-University of Newcastle upon Tyne, Newcastle, 1990.

CARVALHO, S. R. **Desenvolvimento de um modelo matemático computacional de um forno de recozimento.** Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, 2003. Uberlândia, Brasil.

CARVALHO, S. R; BORGES, V. L; OLIVEIRA, R. L. M; FIGUEIRA JÚNIOR, E. A; PESSOA, J. S; MULINA B. H. O. **Instrumentação térmica aplicada ao processo de produção de carvão vegetal em fornos de alvenaria.** *Revista Árvore*, v. 36, p. 787-796, 2012.

CASSINI, S.T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás.** Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 210p.

CATAPAN, A; CATAPAN, D. C; CATAPAN, E. A. **Formas alternativas de geração de energia elétrica a partir do biogás: uma abordagem do custo de geração da energia.** *Custos e @gronegocio on line* - v. 7, n. 1 - Jan/Abr - 2011.

CATARINO, R. P; GONZÁLEZ, A. P. N; OLIVEIRA, L. R. P. **Otimização da produção de metano na biodigestão da cama-de-frango.** I Simpósio internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Animais, geração de Energia a partir de Resíduos – SIGERA. 2009. Florianópolis, SC.

CENAMO, M. C. **O mercado de carbono e as oportunidades para o agronegócio brasileiro.** Disponível em <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/oport_agroCepea.pdf>. Acesso: 01 de janeiro de 2012.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios.** v.5, 379p. 2007. Belo Horizonte: UFMG.

CNPSA-EMBRAPA. **Kit Biogás Portátil, para análise da concentração de gás metano, amônia e gás sulfídrico em biogás.** 2007. Disponível em <http://www.cnpsa.embrapa.br/down.php?tipo=publicacoes&cod_publicacao=1068>.

Acesso: 20 de maio de 2014.

COELHO, S. T; VELÁZQUEZ, S. M. S. G; SILVA, O. C; ABREU, F. C. **Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto utilizando um grupo gerador de 18 kW.** V CBPE - Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 2006, Brasília, DF.

COSTA, A. F. **Secagem da Madeira.** 2009. Aula: Secagem da Madeira. Departamento de Engenharia Florestal, UNB, Disponível em: <http://www.efl.unb.br/arq_de_texto/prof_alexandre/als_secagem.pdf> Acesso: 1 de julho de 2009.

COSTA, F. **Fundamentos sobre gases combustíveis.** Disponível em <<http://www.krona.srv.br>>. Acesso: 01 de fevereiro de 2013.

DEL GRANDE, M. **Cromatografia Gasosa: princípios básicos.** Curso de cromatografia, Sinc do Brasil. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/1%B0%20Minicurso%20Produ%E7%E3o%20e%20Qualidade%20de%20Biodiesel/cromatografiagasosa.pdf>> Acesso: 15 de maio de 2010.

FERREIRA, O. C. **O futuro do carvão vegetal na siderurgia: emissão de gases de efeito estufa na produção e consumo do carvão vegetal.** Revista Economia&Energia, Ano IV, nº 21, julho-Agosto, 2000.

FRANÇA. G. A. C. **Análise teórica e experimental do resfriamento de carvão vegetal em forno retangular.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil. 2002.

FRANÇA. JÚNIOR, A. T. **Análise do aproveitamento energético do biogás produzido em uma estação de tratamento de esgoto.** Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, Brasil. 2008.

FRARE, L.M; GIMENES, M. L; PEREIRA, N. C. **Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás.** Eng Sanit Ambient, v.14 n.2, pag. 167-172, abr/jun 2009.

GLASS, V. 2004. **Onde há fumaça há lucro.** Disponível em <<http://biocarbo.com/Arquivos/globo.pdf>>. Acesso: 15 de janeiro de 2012.

GLENDENING, J., BUSINGER, J., FARBER, R. **Improving plume rise prediction accuracy for stable atmospheres with complex vertical structure.** Journal of Air Pollution Control Association, 34, 1128-1133, 1984.

GOMES, J. **Notice on an installation for recovery of fuel gas from the charcoal making process** 5th European Conference on Biomass for Energy and Industry, Lisbon, 1989. ok

GOMES, J. **Poluição Atmosférica: um manual universitário**, Ed. Publindústria, 2ª Edição, Porto, 2010.

GOMES, J. **A manufactura de carvão vegetal.** Congresso 85 da Ordem dos Engenheiros, Coimbra, 1985.

GOMES, J., DUARTE, R. **The importance of considering building downwash when assessing the need to heighten stacks of existing small and medium sized industries.** Clean Air, 8(1), 25/32, 2008.

GOMES, J., GULYURTLU, I. **Making and utilization of medium calorific gas from the charcoal making process.** International Gas Research Conference, Toronto, 1986.

GOMES, P. A. **Teoria da carbonização da madeira.** CETEC. Série Publicações Técnicas 1, v1. 158p. Belo Horizonte – MG. 1980.

GUIMARÃES NETO, R. M. **Avaliação técnica e econômica de um forno container em escala industrial.** 2005. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

HURLEY, P. 2005. **The Air Pollution Model (TAPM) Version 3.** User Manual, CSIRO Atmospheric Research Technical Paper No. 31, CSIRO Division of Atmospheric Research, Melbourne, Australia.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1052&id_pagina=1>. Acesso: 20 de setembro de 2010.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2012/default.shtm>>. Acesso: 14 de maio de 2014.

IMOPEC. **Resgate da cultura de um povo.** Disponível em: <<http://www.imopec.org.br>> Acesso: 22 de agosto de 2011.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Números de Mercado: Estatísticas.** 2014. Disponível: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp>>. Acesso: 22 de junho de 2014.

KLOCK, U; MUÑIZ, G. I. B; HERNADEZ, J. A; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3ed. Curitiba. 2005.

KUNZ, A; SULZBACH, A. **Kit biogás portátil**. Concórdia: EMBRAPA – CNPSA, 2007. 2p. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/down.php?tipo=publicacoes&cod_publicacao=1068>. Acesso: 20 de maio de 2014.

LÚCIO, A. **DPC: uma tecnologia inovadora e altamente competitiva em constante evolução**. Seminário: Prática, Logística, Gerenciamento e Estratégias para o Sucesso da Conversão da Matéria Lenhosa em Carvão Vegetal para Uso na Metalurgia e Indústria. Belo Horizonte, MG. 2006.

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

MAIA, I. M. O; CARVALHO, S. R; FIGUEIRA JÚNIOR, E. A. OLIVEIRA, R. L. M. **Definição do cenário base e a análise da emissão de ch₄ em fornos destinados à produção de carvão vegetal**. 2010. CONEM – Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Campina Grande, PB.

MEDEIROS, C. A; RESENDE, M. E. A. **Alcatrão vegetal: perspectivas de produção e utilização**. 1983. Revista da Fundação João Pinheiro, Belo Horizonte, v.13, n.9-12, pp. 42-48.

METCALF; E. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4.ed. rev. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819p.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional 2014**. 2014. Brasília, DF.

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

MOREIRA, C. S. **Contribuição ao Estudo da Eficiência de Pequenos Fornos na Produção de carvão Vegetal Destinado a Alto Forno**. 1964. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP.

MOURA, J. P. de **Estudos das rotas tecnológicas para produção de biogás e da influência da composição química de dejetos de matrizes suínas na qualidade do biogás gerada por biodigestor**. 2012. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2012_1/rota/index.htm>. Acesso: 03 de maio 2014.

MULINA, B. H. O.; OLIVEIRA, R. L. M., BORGES, V. L., CARVALHO, S. R. **Instrumentação térmica aplicada ao processo de carvão vegetal em fornos de alvenaria**. 2010. MERCOFRIO – Congresso da Indústria de Climatização e Refrigeração. Porto Alegre, RS, Brasil.

MULINA, B. H. O. **Desenvolvimento de um sistema eletrônico para monitoramento térmico de fornos industriais**. 2011. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG.

MULINA, B. H. O; FIGUEIRA JÚNIOR, E. A; FERREIRA, V. C; ZAIDEN, a. R. F; CARVALHO, S. R. **Análise da emissão de metano na produção de carvão vegetal em laboratório**. 2012. CONEM – Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. São Luís, MA, Brasil.

MUSSA, M. **A global growth rebound: how strong for how long?** Washington, DC: **Institute for International Economics**, 2003. Disponível em: <www.iie.com/publications/papers/mussa0903.pdf>. Acesso: 13 junho 2005.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. A; FARINAS, F. H; MARINO, J. E. **Política Energética para o Brasil. Seminário de Engenharia de Petróleo e Gás Natural. Santos**, 2008.

OLIVEIRA, J. B; VIVACQUA FILHO. A; MENDES, M. G; GOMES, P. A. **Produção de carvão vegetal: aspectos técnicos**. 1982. In: PENEDO, W. R. (Ed.) *Produção e utilização de carvão vegetal*. CETEC, pp. 59-73. Belo Horizonte.

OLIVEIRA, R. L. M. **Instrumentação e análise térmica do processo de produção de carvão vegetal**. 2009. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Brasil.

OLIVEIRA, R. L. M; ALVES JÚNIOR. E; MULINA, B. H. O; PESSOA, J. S; CARVALHO, S. R. **Analysis of the thermal profiles and the charcoal gravimetric yield in three variations of rectangular brick kilns**. . 2010. ENCIT – Congresso Nacional de Ciências Térmicas. Uberlândia, Brasil.

PASQUILL, F. **Atmospheric diffusion**. 2nd Edition, Wiley and Sons, London, 1974.

PECORA, V. **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – estudo de caso**. 2006. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

PENDORADA. **Arqueologia das profissões e ofícios IV**. Disponível em: <<http://cultalpendorada.blogspot.com/2010/03/arqueologia-das-profissoes-e-oficios-iv.html>> Acesso: 22 de agosto de 2011.

PEREIRA, R. H; BRAGA, S. L; BRAGA, C. V. M; FREIRE, L. G. M. **Geração distribuída de energia elétrica – aplicação de motores bicomcombustível diesel/gás natural**. 2005. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil.

PESSOA FILHO, J. S; FIGUEIRA JÚNIOR, E. A. OLIVEIRA, R. L. M; CARVALHO, S. R. **Análise imediata de carvão vegetal**. 2009. XVI Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica. Florianópolis, SC.

PETROFF, G; DOAT, J. – **Pyrolise des bois tropicaux: influence de la composition chimique des bois sur les produits de distillation**. Bois et forêts des tropiques. Nogentsur-Marne, (177): 51-64, jan/fev.1978.

PRADO, M. A. C; CAMPOS. C. M. M; SILVA, J. F. **Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café**. Ciências agrotecnica vol.34 no.2, Mar./Apr. 2010, Lavras, MG.

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização do *Eucalyptus spp.*** Tese (doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Brasil. 2004.

RAAD, T. J.; COSTA, L. C.; WINTER, M. **Pesquisa e desenvolvimento na produção de carvão vegetal**. I Fórum Nacional Sobre Carvão Vegetal. Belo Horizonte, MG. 2008.

REED, T. B; DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. 1988 Biomass Energy Foundation Press, US.

REZENDE, M. E; PINTO, J. H; ANTUNES, G; GANDRA JUNIOR, E; OLIVEIRA, G. G; ABRANTES M. M; COLOSIMO, E. A. **Estabelecimento do modelo de regressão do rendimento gravimétrico da carbonização sobre a emissão de metano - V&M Florestal**. Charconsulting, Relatório técnico. 2011. Itabirito, MG.

RODIGHERI, H. R.; GRAÇA, L. R.; LIMA, M. A. **Indicadores de custos, produtividade, renda e créditos de carbono de plantios de eucaliptos e pinus em pequenas propriedades rurais.** EMBRAPA - Comunicado técnico 136, dezembro de 2005. Colombo, PR.

SATHIANATHAN, M. A. **Biogas achievements challenges.** Association of Voluntary Agencies for Rural Development, 192p. 1975. New Delhi, India.

SILVA, F. M. **Utilização do biogás como combustível.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 27. 1998, Lavras. Anais. Lavras: UFLA/00SBEA, 1998. p. 96-125.

SILVA, J. N.; SOBRINHO, J. C.; SAIKI, E. T. **Utilização de biomassa na secagem de produtos agrícolas via gaseificação com combustão adjacente dos gases produzido.** Eng. Agrícola, Jaboticabal, v.24, n.2, p.405-411, maio/ago. 2004.

SIQUEIRA, J. G. H. **Estratégia Energética:** Indústria Siderúrgica. Disponível em: <www.abmbrasil.com.br/cim/download/20081030_encontros_homemdesiqueira> Acesso: 10 de outubro de 2011.

SOUZA, O; FEDERIZZI, M; COELHO, B; WAGNER, T. M; WISBECK, E. **Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.14, n.4, p.438–443, 2010. Campina Grande, PB.

THERMYA. **Bioenergy.** Disponível em <<http://www.thermya.com>>. Acesso: 20 de janeiro de 2012.

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

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. **Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna***. Revista Árvore, v.2, n1. 2009. Viçosa, MG.

UK AGRICULTURE. **The history of charcoal – Worldwide**. Disponível em: <http://www.ukagriculture.com/countryside/charcoal_history.cfm> Acesso: 02 de agosto de 2009.

APÊNDICE A

CÁLCULOS DAS ÁREAS

Para se calcular uma área compreendida entre a função e o eixo, utiliza-se o seguinte código desenvolvido no aplicativo computacional *MatLab*®.

```
[arquivo,caminho] = uigetfile('*.txt','selecione');
```

```
str=[caminho,arquivo];
```

```
matriz=load(str);
```

```
tempo=matriz(:,1);
```

```
v1=matriz(:,3); v2=matriz(:,4); v3=matriz(:,5); v4=matriz(:,6);
```

```
v5=matriz(:,7); v6=matriz(:,8); v7=matriz(:,9); v8=matriz(:,10);
```

```
teste1=trapz(x,y1); teste2=trapz(x,y2); teste3=trapz(x,y3); teste4=trapz(x,y4);
```

```
teste5=trapz(x,y5); teste6=trapz(x,y6); teste7=trapz(x,y7); teste8=trapz(x,y8);
```

APÊNDICE B

VALORES DAS CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A seguir são apresentadas as Tabela 6.4 e 6.5. Ambas já apresentada no Capítulo 6, mostram as variações da concentração volumétrica do metano e monóxido de carbono, respectivamente, no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*.

Os valores destacados nas Tabs. 6.4 e 6.5 simbolizam os valores máximos identificados em cada análise cromatográfica. Posteriormente, todos esses valores destacados foram colocados em um mesmo instante de tempo.

Assim foi construída a Tab. A1, onde os valores de máximas concentrações foram alinhados num mesmo instante de tempo, 3,6 h. Já para a construção da Tab. A2, que se baseia na Tab. 6.5, os valores de máxima concentração do monóxido de carbono foram alterados em função ao ajuste do metano.

Tabela 6.4 – Concentração volumétrica do metano contido no biogás extraído em diversos níveis de temperatura em um ciclo de carbonização da madeira *Eucalyptus urophylla*

METANO - CH₄									
Percentual de CH₄ [CV_{CH₄} = (Área / 3,2099) x 10⁶] [%]									
tempo [h]	Temp. [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0
2,2	345	0,03	0,05	0,23	0,22	0,01	0,03	0,00	0,04
2,5	363	0,06	0,13	0,19	0,14	0,02	0,02	0,04	0,08
2,8	403	0,17	0,32	0,25	0,33	3,54	0,85	0,09	0,24
3,1	415	0,43	0,62	0,26	0,24	3,14	2,93	0,07	0,36
3,3	418	0,55	0,75	0,28	0,14	2,80	2,28	1,16	0,90
3,6	418	0,46	0,63	0,10	0,19	2,06	1,22	0,94	0,68
3,9	418	0,49	0,20	0,03	0,09	0,42	0,84	0,60	0,50
4,2	417	0,56	0,09	0,01	0,03	1,19	0,41	0,65	0,29
4,4	417	0,60	0,03	0	0,02	0,77	0,46	0,36	0,21
4,7	417	0,12	0,05	0	0,01	0,41	0,35	0,27	0,16
5,0	416	0,12	0	2,68	0	0,38	0,25	0,22	0,16
5,3	417	0,09	0,07	0,33	0	0,29	0,23	0,16	0,13
5,6	417	0,09	0	0,20	0,45	0,25	0,17	0,15	0,13
5,8	417	0	0	0,16	0,19	0,21	0,15	0,14	0,09
6,1	417	0	0	0,17	0,16	0,16	0,13	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0,16	0,13	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0,07	0	0	0

Tabela A.1 – Valores máximos de concentração volumétrica de metano contido no biogás alinhados com o tempo de 3,6 h

METANO - CH₄									
Percentual de CH₄ [CV_{CH₄} = (Área / 3,2099) x 10⁶] [%]									
tempo [h]	Temp.[°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	0,01	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	0,03	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	0,06	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	0,17	0	0	0	0	0	0	0
2,2	345	0,43	0,01	0,	0	0	0	0	0
2,5	363	0,55	0,05	0,23	0	0	0	0,00	0,04
2,8	403	0,46	0,13	0,19	0,22		0,03	0,04	0,08
3,1	415	0,49	0,32	0,25	0,14	0,01	0,02	0,09	0,24
3,3	418	0,56	0,62	0,26	0,33	0,02	0,85	0,07	0,36
3,6	418	0,60	0,75	0,28	0,24	3,54	2,93	1,16	0,90
3,9	418	0,12	0,63	0,10	0,14	3,14	2,28	0,94	0,68
4,2	417	0,12	0,20	0,03	0,19	2,80	1,22	0,60	0,50
4,4	417	0,09	0,09	0,01	0,09	2,06	0,84	0,65	0,29
4,7	417	0,09	0,03	0	0,03	0,42	0,41	0,36	0,21
5,0	416	0	0,05	0	0,02	1,19	0,46	0,27	0,16
5,3	417	0	0	2,68	0,01	0,77	0,35	0,22	0,16
5,6	417	0	0,07	0,33	0	0,41	0,25	0,16	0,13
5,8	417	0	0	0,20	0	0,38	0,23	0,15	0,13
6,1	417	0	0	0,16	0,45	0,29	0,17	0,14	0,09
6,4	417	0	0	0,17	0,19	0,25	0,15	0	0
6,7	417	0	0	0	0,16	0,21	0,13	0	0

Tabela A.2 – Valores máximos de concentração volumétrica de metano contido no biogás alinhados com o tempo de 3,6

MONÓXIDO DE CARBONO - CO									
Percentual de CO [$CV_{CO} = (\text{Área} / 6,8248) \times 10^3$] [%]									
tempo [h]	Temperatura [°C]	Teste1	Teste2	Teste3	Teste4	Teste5	Teste6	Teste7	Teste8
0	55	0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	68	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	95	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	116	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1	177	13,5	0	0	0	0	0	0	0
1,4	231	15,8	0	0	0	0	0	0	0
1,7	276	26,7	0	0	0	0	0	0	0
1,9	305	17,9	0	0	0	0	0	0	0
2,2	345	0	12,6	0	30,5	0	0	0	0
2,5	363	0	26,7	0	0	0,5	0	13,3	9,6
2,8	403	0	25,6	0	18,5	30,9	0,6	13,1	25,4
3,1	415	0	11,3	0	0,4	18,7	0	27,5	27,7
3,3	418	0	0	0	0	1,1	0,5	28,5	0
3,6	418	0	0	0	0	0,8	21,7	0	1,6
3,9	418	0	0	0	0	1	0	0	0
4,2	417	0	0	0	0	0	0	0	0
4,4	417	0	0	0	0	0,3	0	0	0
4,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,0	416	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,6	417	0	0	0	0	0	0	0	0
5,8	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,1	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,4	417	0	0	0	0	0	0	0	0
6,7	417	0	0	0	0	0	0	0	0