



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES QUÍMICAS LIBERADAS DURANTE A COMBUSTÃO DE BIOMASSA

RELATÓRIO FINAL DO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Heber Albuquerque Gonçalves (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: heberagg@gmail.com

Dr. Turibio Gomes Soares Neto (LCP/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: turibio@lcp.inpe.br

COLABORADORES
PEDRO HENRIQUE L. A. DO SANTOS

Julho 2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

A meu pai e minha mãe,,

Gezer G. Moura e Maly Albuquerque

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro com uma bolsa de Iniciação Científica.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao orientador Dr. Turibio Gomes Soares Neto pelo conhecimento passado, e pela orientação e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Ely Vieira Cortes, Carlos Santos e José Carlos de Andrade pela ajuda nos experimentos de queima com analisadores específicos.

Ao Marcio S. Soares pela ajuda com a análise elementar.

Ao Pedro Henrique L. A. do Santos pela ajuda com a análise termogravimétrica.

RESUMO

O presente trabalho iniciado em agosto de 2012 tem como objetivo quantificar a emissão das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa em testes de laboratório. Procurou-se simular as queimadas em laboratório em um dispositivo instalado dentro de um contêiner. Este contém uma bandeja para a queima da biomassa sobre uma balança e uma coifa acoplada a uma chaminé, para a condução dos gases para o exterior do contêiner. Na chaminé foi instalado um exaustor para os gases de combustão e sensores para detectar a vazão, temperatura e pressão. Uma bomba de diafragma succiona amostras dos gases através de sondas instaladas nesta chaminé, onde existem filtros para reter partículas e banho térmico para reter a umidade e alcatrão. As amostras vão para os analisadores de gases onde foram determinadas as suas concentrações, ou armazenadas em garrafas para análise posterior de suas concentrações por cromatografia gasosa. Esta técnica analítica consiste em separar as espécies químicas das amostras em uma coluna cromatográfica e detectar as quantidades de cada uma delas. Para dar continuidade a este projeto de Iniciação Científica realizou-se testes com pinus (*Pinus elliotti*) e determinou-se a emissão de gases (CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 e C_3H_6). Efetuou-se um estudo de análise imediata no *pinus elliotti* para quantificar suas porcentagens em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Também se efetuou análise elementar para quantificação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre pelo equipamento da Perkin Elmer PE 2400 série II CHNS/O. A biomassa foi submetida a uma análise termogravimétrica para se avaliar a evolução de perda de massa em função da temperatura e em condição de atmosfera oxidante.

CONCENTRATIONS OF CHEMICAL SPECIES RELEASED DURING BIOMASS COMBUSTION

ABSTRACT

The present work was initiated in August 2012 to quantify emission factors of the main chemical species released during the combustion of biomass in laboratory tests. We tried to simulate the conditions of fires in laboratory tests, which were performed in an experimental device for burning inside a container, with a scale for recording the mass and, under a extractor hood connected to a chimney, for gas release outside the container. An exhaust fan was installed in the chimney for exhaustion of combustion gases and sensors were used to measure the flow. A diaphragm bomb suctioned the gas samples through probes installed in this fireplace, where there were filters to retain particles and thermal baths for retaining moisture and tar. The sample flowed to the gas analyzers where their concentrations were determined or were stored in canisters for future analysis of its concentration by chromatography. This analytical technique separates the chemical species of samples in a chromatographic column and detects each concentration. In order to continue this Scientific Initiation project were quantify emission factors of pine (*Pinus elliotti*) and analyze the chemical species during the combustion (CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 and C_3H_6). The pine biomass was also studied by immediate analysis, to quantify the mass percentages of moisture, volatiles, ash and fixed carbon. To study the quantification of the biomass like: carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur, the biomass was submitted by elementary analysis by CNHS Perkim Elmer PE 2400 II CHNS/O equipment. The biomass was also submitted by thermogravimetry analyzed related mass loss versus temperature.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Visão geral do equipamento experimental de queima	1
Figura 2 - Balança e prato para testes de biomassa, e boca da chaminé.....	13
Figura 3 - Mesa de comando do sistema de amostragem de gases montada e fixada em placa de acrílico	13
Figura 4 - Analisadores dos gases CO ₂ , CO, NO _x e UHC	17
Figura 5 - Esquema da disposição dos componentes do sistema de amostragem de gases na mesa de comando	17
Figura 6 - Cromatógrafo AutosystemXL.....	20
Figura 7 - Garrafas (canister – 40 psi).	27
Figura 8 - Amostra biomassa Pinus elliotti.....	1
Figura 9 - Forno (Fanem Modelo 315SE)	13
Figura 10 - Massa de amostra de biomassa seca	13
Figura 11 - Mufla (cobel)	17
Figura 12 - Biomassa seca sem voláteis	17
Figura 13 - Cinzas de biomassa	20
Figura 14 - Perkin Elmer PE 2400 series II CNHS/O.	27
Figura 15 - Equipamento termogravimétrico SDTQ600	1
Figura 16 - Espectrômetro de massa e-vision+ mks spectro products.....	13
Figura 17 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 3	13
Figura 18 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 4	17

Figura 19 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 5	17
Figura 20 - Curvas TG, DTG, DTA para pinus	20
Figura 21 - Dados obtidos pelo Espectrômetro de massas	27

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 - Concentração dos Principais Gases na Atmosfera.....	1
Tabela 2 - Concentrações das diferentes espécies obtidas pelas análises cromatográficas	13
Tabela 3 - Concentrações das diferentes espécies obtidas pelos analisadores específicos	13
Tabela 4 - Concentrações médias das espécies obtidas pelos analisadores específicos (AE) e cromatógrafo (CG) em ppm.....	17
Tabela 5 - Cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos do teste 3.....	17
Tabela 6 - Cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos do teste 4.....	20
Tabela 7 - Cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos do teste 5.....	27
Tabela 8 - Fatores de Emissão médios (g/Kg de biomassa seca) para o pinus	1
Tabela 9 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas	13
Tabela 10 - Análises de CHNS das biomassas	13

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão.
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
UHC	Hidrocarbonetos Não Queimados.
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão.
CHN	Carbono Hidrogênio e Nitrogênio.
FE	Fator de Emissão.
CG	Cromatógrafo Gasoso.
AE	Analisadores Específicos.
CNHS	Carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre.
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Diferencial
DTA	Análise termo-diferencial

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Considerações iniciais.....	1
1.2 Estudos e objetivos	2
2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	
2.1 Revisão bibliográfica	4
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
3.1 Ensaio de combustão em laboratório	7
3.2 Analisadores de gás.....	14
3.3 Sistema de aquisição de dados	14
3.4 Sistema de coleta de gases.....	14
3.5 Cromatógrafo.....	15
3.6 Processo de limpeza das garrafas	15
3.7 Cálculo do Fator de Emissão	20
3.8 Caracterização das biomassas	22
3.8.1 Análise imediata	23
3.8.2 Análise elementar	24
3.8.3 Análise Termogravimétrica	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1 Cálculo da concentração das espécies químicas por análise cromatográfica	28
4.2 Fatores de emissão da biomassa (FE).....	28
4.3 Análise elementar e imediata.....	28
4.4 Análise Termogravimétrica	28
4.5 Espectrômetro de massas.....	29
5 CONCLUSÕES	
5.1 Trabalhos futuros.....	43
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

A atmosfera terrestre é constituída por várias espécies químicas. A Tabela 1 apresenta as abundâncias relativas de algumas dessas principais espécies na baixa atmosfera, onde as concentrações são expressas em razão de mistura por volume (na forma de fração) e no caso dos gases minoritários é expressa em ppmv (parte por milhão em volume) (WAYNE, 1991).

Tabela 1 – Concentração dos Principais Gases na Atmosfera.

Gás	H ₂	He	H ₂ O	CH ₄	NH ₃	Ne	H ₂ S
C ^a	5,3x10 ⁻⁷	5,2x10 ⁻⁶	0 a 0,04	1,7x10 ⁻⁶	< 1x10 ⁻⁸	1,8x10 ⁻⁵	1x10 ⁻¹⁰
Gás	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	SO ₂	Ar	N ₂ O
C ^a	3,35x10 ⁻⁴	0,781	0,209	4 a 20x10 ⁻⁸	1,1x10 ⁻¹⁰	9,3x10 ⁻³	3x10 ⁻⁷

a – concentração (fração em volume ou ppmv no caso de gases minoritários)

A concentração desses gases minoritários tem sido alterada pela ação do homem, pelas atividades industriais e agrícolas, bem como pelas mudanças na forma de uso do solo. Por exemplo, foram observados aumentos nas concentrações de N₂O, CH₄ e CO₂ em taxas de 0,2%, 1% e 0,4% ao ano, respectivamente (HAO et al., 1988), provocando impactos significativos no ozônio estratosférico, na fotoquímica da troposfera e no clima (CRUTZEN, 1971; MCELROY and MCCONNELL, 1971; WANG et al., 1976).

O CO e o CH₄ controlam a distribuição do ozônio e do radical hidroxila (OH), as principais espécies oxidantes da troposfera e, portanto, determinam muitos aspectos da fotoquímica desta troposfera (CRUTZEN, 1987).

A queima de biomassa é uma das mais importantes fontes de poluição atmosférica do planeta (CRUTZEN et al., 1979, CRUTZEN e ANDREAE, 1990). Esta queima global de biomassa tem um importante papel no balanço de muitas espécies químicas na atmosfera. Estimativas sugerem que de 3 a 5 pg (10¹⁵ g) de carbono são queimados globalmente como biomassa anualmente (CRUTZEN e ANDREAE, 1990; SEILER e CRUTZEN, 1980),

sendo uma quantidade comparável em magnitude ao carbono queimado como combustível fóssil.

A biomassa é queimada para aquecimento, cozimento e na agricultura. A queima de vegetação controlada e incêndios florestais atingem a milhões de hectares anualmente, onde o fogo consome cerca de 6 pg de biomassa (REINHARDT e WARD, 1995). Nos Estados Unidos cerca de 6 milhões de hectares são queimados anualmente (WARD et al., 1993). Acredita-se que essa quantidade de biomassa queimada represente apenas cerca de 2 a 3% da biomassa queimada globalmente (HAO e LIU, 1994). No Brasil, são queimados anualmente 1,7 milhões de hectares de florestas primárias (ANDREAE e Merlet, 2001).

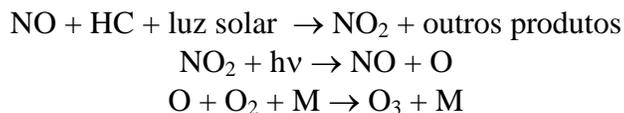
O fogo é amplamente utilizado em escala global para: a) desflorestamento; b) rotação de culturas; c) limpeza de galhos, ervas daninhas, e resíduos acumulados em áreas de pastagens e áreas onde foi efetuada uma colheita; d) regeneração de nutrientes em áreas colhidas e de pastagens; e) controle de combustível acumulado em florestas; f) produção de carvão para indústria e uso doméstico; g) produção de energia para cozimento e aquecimento (ANDREAE, 1991).

A queima de biomassa emite uma mistura complexa de gases e particulados na atmosfera. Muitos desses compostos podem ser tóxicos e/ou cancerígenos, especialmente, se o nível de exposição das pessoas for muito elevado (WARD e HAO, 1992a; WARD et al., 1993). Alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular (CH_4) contribuem para o aumento do conhecido efeito estufa (CRUTZEN e ANDREAE, 1990). Pode-se destacar que outros gases CO , CO_2 , N_2O e CH_3Cl também emitidos contribuem para o agravamento do problema do efeito estufa (RAMANATHAN et al., 1985), sendo estimado que os gases provenientes das queimadas de biomassa contribuem com cerca de 20% para o aquecimento do planeta (WARD et al., 1994).

A composição desses gases provenientes da queima de biomassa é dependente do tipo de combustível e das características do fogo. Estas características incluem parâmetros como composição do combustível e teor de umidade, carga de combustível e intensidade de

chama, meteorologia (condições de ventos) e tipo de combustão, ou seja, na forma de uma chama e/ou na forma de um carvão incandescente queimando (GRIFFITH et al., 1991). Todos estes fatores determinam a eficiência global de queima, a qual é definida como a fração de CO₂ emitido em relação ao carbono total existente na biomassa, sendo a unidade indicando a completa conversão de todo o carbono para CO₂. Entretanto, em queimas de biomassa em sistemas abertos, nunca é alcançada eficiência de 100%. Assim, muitos compostos derivados desta combustão ineficiente podem ser encontrados em quantidades significativas. Outro aspecto a ser destacado é que a composição elementar dos bio-combustíveis exerce uma importante influência na emissão de compostos que contenham nitrogênio, enxofre e halogênios.

Vários trabalhos foram publicados para identificar e quantificar os principais produtos da queima de biomassa (ANDREAE et al., 1988; GRIFFITH et al., 1991; HAO et al., 1991; WARD et al., 1992b; WARD e HAO, 1992a; HAO e WARD, 1993; WARD et al., 1994; MCKENZIE et al., 1994; Reinhard e WARD, 1995; MCKENZIE et al., 1995; YOKELSON et al., 1995; WARD et al., 1996; HAO et al., 1996; YOKELSON et al., 1996; YOKELSON et al., 1997a, b, c; KAUFMAN et al., 1998; HOFFA et al., 1999; GOODE et al., 1999; YOKELSON et al., 1999; GOODE et al., 2000). Sabe-se que os principais produtos produzidos na queima de biomassa são CO₂ e vapor de água. Em se tratando de óxidos nitrogenados, o principal produto é o óxido nítrico (NO) (ANDREAE et al., 1988). Em presença de luz solar, o NO emitido simultaneamente com hidrocarbonetos não queimados durante a queima de biomassa iniciam uma série de reações fotoquímicas que produzem o ozônio (O₃) (GRAEDEL e CRUTZEN, 1997):



onde HC denota hidrocarbonetos não queimados (etileno, butano e outros) e M é alguma molécula dos constituintes do ar (N₂ ou O₂) para dissipar o calor formado. Como o NO tem vida média de cerca de 1 dia (SEINFELD, 1986), boa parte deste gás pode ser oxidado a

HNO_3 (chuva ácida), formar peroxiacetilnitrato (PAN) e outros nitratos orgânicos constituintes do chamado “Smog urbano” (ANDREAE et al., 1988).

Metano, CO e outros hidrocarbonetos são principalmente emitidos durante a combustão incompleta da biomassa durante a fase de queima na forma de incandescência (“smoldering”), enquanto a maior parte de CO_2 é emitido durante a fase de queima na forma de chama (“flame”) (LOBERT et al., 1991; WARD and HARDY, 1991).

Cerca de mais de trinta e três produtos foram identificados e quantificados, resultantes da queima de madeira pelo processo de incandescência (MCKENZIE et al., 1994). Os autores acreditam que os produtos condensáveis são produzidos a partir da pirólise de lignina e polissacarídeos, sendo que os principais produtos emitidos em ordem decrescente de concentração são: água, ácido acético, metanol, acetato de vinila, 1-hidroxi-2-propanona, aldeído pirúvico, etc. Entre os produtos não condensáveis pode-se destacar CO_2 , CO, CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 , sendo também produzido traços de etino e outros HC de maior peso molecular que não foram identificados.

A queima de biomassa no continente africano contribui com cerca de 35% de toda emissão dos gases poluentes (LOBERT et al., 1999). Substanciais aumentos absolutos e percentuais desta emissão são projetados para o futuro, baseados nas previsões de aumento demográfico (CRUTZEN e ANDREAE, 1990). Como citamos acima, a queima de biomassa emite uma vasta variedade de compostos gasosos e particulados com significativa implicação nos ciclos atmosféricos e biogeoquímicos. Logo, a quantificação desta emissão é essencial para prever impactos ambientais. Apesar de vários estudos científicos nesta área nas últimas duas décadas, emissões globais e regionais de alguns desses compostos ainda não são bem conhecidas. Tal raciocínio pode ser extrapolado para o Brasil, um país de extensão continental, onde está ocorrendo um aumento demográfico e certamente ocorrerão aumentos de emissão de gases para atmosfera provenientes da queima de biomassa.

1.2 Estudos e objetivos

Estudar e quantificar as concentrações e as emissões das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa proveniente da espécie *pinus elliotti*.

2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

A seguir serão citados alguns artigos que auxiliaram na familiarização com o assunto de queima de biomassa onde se procurou citar as partes mais importantes. Foram consultados artigos que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos assim como resumos e relatórios anteriores de bolsistas.

2.1 Revisão Bibliográfica

Lobert et al. (1990) queimaram biomassa em laboratório para avaliar os compostos de nitrogênio emitidos na queima de vegetação seca. Descobriram que a emissão de NO_x , HCN e CH_3CN são suficientes para contribuir significativamente para o balanço atmosférico dos compostos. Além disso, possivelmente metade do nitrogênio na biomassa pode ser convertida para nitrogênio molecular (N_2). Nas queimas realizadas produziu-se principalmente CO_2 , 10% CO e aproximadamente 2% de CH_4 e outros hidrocarbonetos. Utilizaram um mecanismo de escala pequena de queima construído para simular fogo aberto. Determinaram CO_2 , CO, hidrocarbonetos não metanos (NMHC) e CH_4 assim como a maioria das importantes espécies de compostos de nitrogênio: NO_x (NO e NO_2), amoníaco (NH_3), alguns compostos de cianeto tal como HCN e CH_3CN , e óxido nitroso (N_2O). Observaram também diferentes estágios da queima separadamente. Dividiu-se a queima em uma fase de chama emitindo compostos oxidados tal como CO_2 , NO_x e N_2O , e um de incandescência, queima incompleta, com menos substâncias oxidadas tal como CO, hidrocarbonetos, amoníaco e nitritos. Observaram que aproximadamente 90% do nitrogênio na biomassa e 95% do carbono foram volatilizados durante a queima, com média de perda de peso de 75% na fase chama e 25% no estágio de incandescência. Os combustíveis mais importantes na emissão de conteúdos originais de nitrogênio foram: NO_x (13%), amoníaco (4%), HCN (2,4%) e CH_3CN (1%). Menores contribuições foram feitas por N_2O , outros óxidos nitrosos (principalmente HNO_3). Notaram que as emissões de NO_x na queima de

biomassa tropical é responsável por aproximadamente 20% do balanço global enquanto emissões de amoníaco representa aproximadamente 10% da fonte global.

Soares Neto et al. (2009) fizeram experimento no arco de desflorestamento, próximo à cidade de Alta Floresta, no estado do Mato Grosso, Brasil. A média do conteúdo de carbono de biomassa seca usada foi de 48% e a média estimada de conteúdo úmido de biomassa foi de 42% em base úmida. O teste com a biomassa em campo foi estimado 528 toneladas por ha e a soma de carbono no chão antes da queima foi 147 toneladas por ha. Obtiveram uma eficiência de combustão para o experimento de 23,9%. Mediram-se: CO₂, CO, CH₄, C₂ e C₃ (hidrocarbonetos), e particulados. As concentrações de emissões de CH₄ e C₂ – C₃ (hidrocarbonetos) foram correlacionados linearmente com aquelas de CO. As eficiências de combustão para as fases de chama, transição e incandescência foram 0,949; 0,889 e 0,844 respectivamente. Obtiveram os Fatores de Emissão médios de CO₂, CO, CH₄, NMHC e PM_{2,5}, respectivamente, 1599; 111,3; 9,2; 5,57 e 4,84 gramas por kg de biomassa seca queimada. Um hectare de floresta queimada liberou 117.000 kg de CO₂, 8.100 kg de CO, 675 kg de CH₄, 407 kg de NMHC e 354 kg de particulados.

Benedito Tatiana el al. (2012) realizou um estudo da gaseificação do caroço de açaí e da casca de arroz, tendo como interesse principal a coleta, análise e degradação catalítica do alcatrão produzido. Os poderes caloríficos superiores (PCS) médios da casca de arroz (12,044 MJ/kg) e do caroço de açaí (18,141 MJ/kg), foram determinados e indicaram que essas biomassas apresentam potencial para uso em gaseificadores. No âmbito operacional, o processo de gaseificação foi efetuado em um gaseificador piloto, modelo contracorrente. Foi confirmado o regime de gaseificação neste reator por meio de análises que determinaram a produção de monóxido de carbono (CO). Foi quantificado o teor de alcatrão, 19,3 % e 12,92 % da massa de gás gerada a partir da gaseificação de caroço de açaí e casca de arroz, respectivamente. A coleta de alcatrão foi realizada com o auxílio de um sistema de coleta isocinética de poluentes atmosféricos, modelo ISOTEC TE-751. O

material condensado durante a operação com caroço de açaí foi usado como piloto para o estudo da degradação catalítica do alcatrão. O mesmo foi analisado por termogravimetria, quanto à perda de massa em função da temperatura, e constatou-se que a última etapa de decomposição do alcatrão ocorre a 562 °C. Neste trabalho, além de se estabelecer uma metodologia de coleta e análise do alcatrão, foi estudada a degradação catalítica deste subproduto do gás de síntese. Como catalisadores, foram testados os CeO₂, CuO, NiO, dentre outros óxidos comerciais que não obtiveram um resultado satisfatório. Em seguida, um catalisador bastante utilizado no processo de degradação do alcatrão, a dolomita, foi utilizada pura e modificada com estes óxidos. O catalisador que apresentou maior atividade catalítica nesta decomposição foi a dolomita modificada com Fe₂O₃ e CeO₂, pois apresentou uma redução de 47 °C em relação à degradação do alcatrão sem catalisador.

3 TECNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Ensaio de combustão em laboratório

O experimento de queima de biomassa foi realizado em um contêiner contendo uma bandeja de queima de 1 m², como mostrado nas Figuras 1 e 2 abaixo.

Na chaminé foi instalado um exaustor axial, com controle de rotação, para exaustão dos gases de combustão e sensores para quantificar a vazão na chaminé. Uma bomba de diafragma succiona amostras dos gases através de sondas instaladas no interior da chaminé e os conduz por uma tubulação onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão presentes na amostra. Após a filtragem dos gases para a retenção de particulados, foi adaptado também um sistema que permite a captura de amostras para dentro de garrafas limpas (Figura 3), que são mantidas inicialmente sob vácuo. Posteriormente estas garrafas são armazenadas e transportadas ao laboratório para análise por cromatografia gasosa.



Figura 1-Visão geral do equipamento experimental de queima



Figura 2- Balança e prato para testes de biomassa, e boca da chaminé

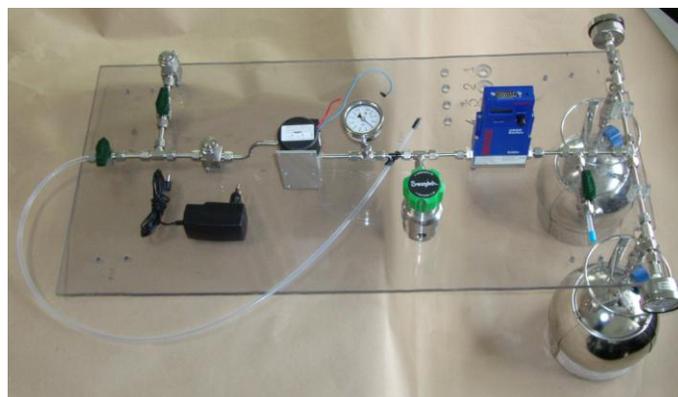


Figura 3 - Mesa de comando do sistema de amostragem de gases montada e fixada em placa de acrílico

3.2 Analisadores de gás

Após a remoção de particulados, água e alcatrão, as amostras fluem para os analisadores de gases onde são determinadas as concentrações dos gases CO₂, CO, NO_x e hidrocarbonetos não queimados (UHC). Os analisadores estão ilustrados na figura 4.



Figura 4 - analisadores dos gases CO₂, CO, NO_x e UHC

3.3 Sistema de aquisição de dados

Todas as variáveis medidas são transmitidas em tempo real para um sistema de aquisição de dados onde são registradas continuamente durante todo o ensaio. O software usado para esta aquisição é o LabView.

3.4 Sistema de coleta de gases

Os componentes do sistema de amostragem de gases na mesa de comando são detalhados na Figura 5. O sistema de coleta é constituído por dois filtros, uma válvula de pressão (*back pressure*), um controlador de vazão e dois engates rápidos para o encaixe das garrafas (canisters), que são mantidas inicialmente limpas e sob vácuo, usadas para armazenamento das amostras nas diferentes fases de combustão. Esse sistema permite uma amostragem constante de amostra, a uma determinada vazão (250 mL/min para experimento 03 e 270 mL/min para experimentos 04 e 05) e pressão (2 atm), reguladas simultaneamente pelo

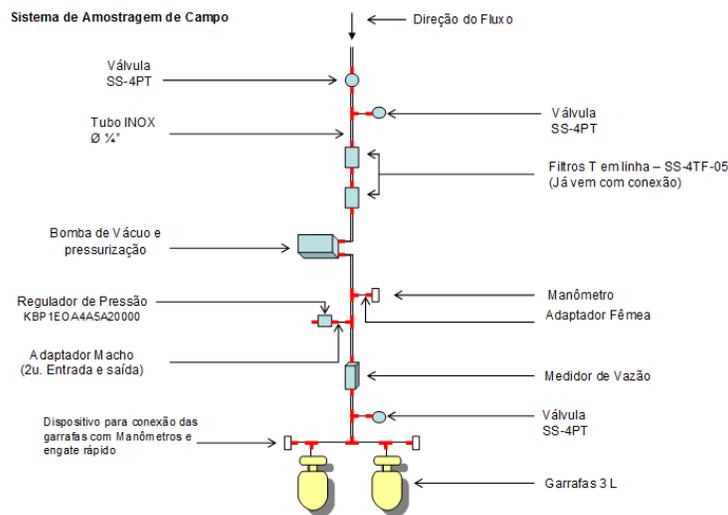


Figura 5 - Esquema da disposição dos componentes do sistema de amostragem de gases na mesa de comando.

Controlador de vazão e pela válvula de pressão. Com as amostras coletadas no experimento, puderam-se determinar as concentrações dos gases da combustão por cromatografia gasosa. Foram feitas duas coletas de amostras da atmosfera para verificação das concentrações dos gases antes da queima do *pinus* (*análise do background*). Para cada experimento utilizou-se uma garrafa (*canisters*) para coleta de amostras dos gases de combustão.

3.5 Cromatógrafo

Após a coleta do gás, foi realizada análises no cromatógrafo gasoso (Figura 6). A análise de gases por cromatografia consiste em identificar as espécies químicas e determinar suas concentrações através de cálculos. Para efetuar tais cálculos é preciso obter a curva de calibração de cada espécie que será analisada. Para isso, são efetuadas análises padrões de concentrações conhecidas, certificados pela *Air Liquide*. A técnica de cromatografia gasosa consiste em separar as espécies químicas da amostra a ser analisada em uma coluna cromatográfica empacotada. Para a injeção das amostras no cromatógrafo, foi montado um sistema adaptado no mesmo, contendo um engate rápido, para o encaixe da garrafa com os

gases armazenados da combustão, e uma válvula de agulha, para controlar a vazão de entrada da amostra no loop da válvula de injeção lateral do cromatógrafo.

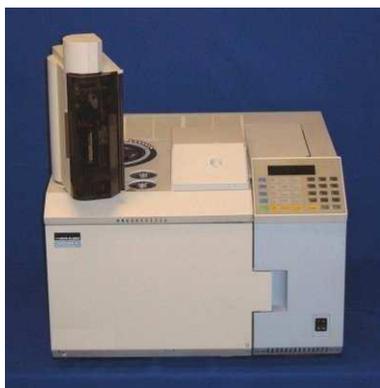


Figura 6 - Cromatógrafo AutosystemXL.

Antes de iniciar a análise, é preciso aquecer a coluna durante um determinado tempo e temperatura específica para ativá-la bem, para que as impurezas adsorvidas na coluna não interfiram na separação dos produtos que serão analisados pelo cromatógrafo. Após a separação das espécies na coluna, as mesmas são queimadas e detectadas quantitativamente em um detector do tipo de Ionização de Chama (FID). O detector FID é extremamente sensível, medindo concentrações dos gases em níveis bem baixos (em nível de ppb). Como o CO_2 e o CO são produtos de combustão, o cromatógrafo (Modelo Auto System da PerkinElmer) possui um metanizador (instalado antes do detector) que transforma esses gases em CH_4 para posterior queima e quantificação.

Com as áreas de cada espécie obtidas nas análises dos padrões e as concentrações conhecidas de cada uma delas, podemos montar curvas de área em função da concentração que chamamos de curvas de calibração. Com as áreas obtidas das amostras e essas curvas, pode-se determinar as concentrações de gases nas amostras analisadas.

3.6 Processo de limpeza das garrafa

Há dois métodos de limpeza da garrafa (Figura 7), um é o método a frio e o outro a quente. O método de limpeza a frio consiste em pressurizar a garrafa com nitrogênio comercial a 20 psi e liberar a mistura gasosa (N_2 e gases da combustão) em uma estufa com exaustor.



Figura 7 - garrafas (canister – 40 psi).

O método a quente é parecido com o primeiro, apenas aquece-se a garrafa antes de liberar, ou seja, pressuriza-se a garrafa também à 20 psi, coloca-se a garrafa em uma jaqueta térmica à 75 °C por 10 minutos e libera-se a mistura. Repetindo os métodos conforme julgar necessário. Para a limpeza de nossas garrafas, aplica-se o método a frio com duas repetições, o método a quente com três repetições e usa-se uma bomba para fazer vácuo nas garrafas.

3.7 Cálculo do Fator de Emissão

Fator de Emissão é a quantidade de massa emitida de um gás quando é consumido um kg de biomassa seco na combustão. O Fator de Emissão de uma espécie X, ou FE_X , é calculado através da Equação 1 ilustrada a seguir:

$$FE_X = \frac{V_{Total - chaminé}}{m_{(combustível\ base\ seca)}} \frac{[\text{X}] \cdot M_X}{V_{X(1\ mol\ a\ 1\ atm\ e\ 0\ ^\circ C)}} \left[\frac{g_X}{kg_{combustível}} \right] \quad (1)$$

O Fator de Emissão é calculado para um determinado período de tempo em que a combustão ocorre. Na equação, o termo $[\text{X}]$ representa a concentração média do gás X durante o período de tempo estudado. Para os nossos cálculos, essa concentração média foi determinada pela concentração média registrada nos experimentos subtraída pelo valor de background determinado para cada experimento.

Para obter-se o volume total do referido gás X que foi emitido durante todo o experimento, multiplicou-se a concentração média registrada em ppmv ($[\text{X}]$) pelo volume total de amostra gasosa que fluiu pela chaminé durante o tempo de experimento. Esse volume é indicado pelo termo $V_{total - chaminé}$ e indica o volume normalizado para temperatura de 0 °C e pressão de 1 atm que fluiu durante o experimento. O computador de vazão Digiflux já inclui em seus cálculos essa normalização.

Integrando-se a vazão no intervalo de tempo do experimento, sendo que o início desse intervalo é considerado a ignição da biomassa, obteve-se o volume normalizado $V_{total - chaminé}$ que se aplicou no cálculo do Fator de Emissão.

Com o volume total que fluiu de um determinado gás durante o experimento, basta dividir este valor pelo volume molar do gás ($V_{x(1\ mol\ a\ 1\ atm\ e\ 0\ ^\circ C)}$) referente à temperatura no qual o volume foi normalizado para determinar-se o número de mol do gás que foi emitido no experimento. Com uma simples multiplicação deste número de mol com a massa molar do gás (M_X), obtém-se a massa do referido gás que foi emitida durante o experimento. Ao se dividir esse último valor pela massa consumida de biomassa - $m_{(combustão\ base\ seca)}$, obtém-se o valor do Fator de Emissão.

Deve-se lembrar que a massa consumida deve ser corrigida para base seca, ou seja, deve ser descontada a umidade da biomassa, pois a água evapora durante a combustão e não participa do processo de combustão.

3.8 Caracterização das biomassas

Caracterização da biomassa (Figura 8) utilizada, pinus (*Pinus elliotti*), por análise imediata, elementar e termogravimétrica.



Figura 8 – amostra da biomassa *Pinus elliotti*

3.8.1 Análise imediata

As análises imediatas forneceram as porcentagens em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da biomassa estudada. A análise de umidade foi realizada colocando-se as amostras em um forno Fanem Modelo 315SE por 4 h a uma temperatura de 105 °C (Figuras 9 e 10).



Figura 9 - forno (Fanem Modelo 315SE)



Figura 10 - massa de amostra de biomassa seca

Pesando-se as amostras antes e depois de colocá-las do forno, foi possível realizar o cálculo do teor de umidade (ω_{bu}) que estava associado à biomassa, conforme a Equação 2.

$$\omega_{bu} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_1 = massa da amostra de biomassa in natura(g)

m_2 = massa de amostra de biomassa seca (g)

O teor de voláteis, T_v , foi determinado medindo-se a fração de massa de cada amostra previamente seca que volatiliza durante o aquecimento por 7 min em uma mufla Cobel (Figuras 11 e 12) a uma temperatura de 850 °C, conforme a Equação 3.



Figura 11 – mufla (cobel)



Figura 12 - biomassa seca sem voláteis

$$T_v = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

m_2 = massa de amostra de biomassa seca (g)

m_3 = massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis (g)

Após a remoção de água e voláteis, fica como resíduo o carbono fixo (ou “*char*”) e as cinzas. A quantidade de cinzas foi determinada aquecendo-se a amostra, sem umidade e voláteis, por 1 h a uma temperatura de 710 °C em forno mufla Cobel mostrado na Figura 13.



Figura 13 – cinzas de biomassa

O teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 4.

$$T_{\text{cinzas}} = \left(\frac{m_4}{m_3} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

m_3 = massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis (g)

m_4 = massa da amostra de cinzas de biomassa (g)

Por fim, a quantidade de carbono fixo, T_{cf} foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial de carbono presente na amostra e a quantidade remanescente nas cinzas. O cálculo foi determinado pela Equação 5. É importante ressaltar que o carbono fixo é composto principalmente de carbono, mas pode conter em pequenas proporções outros elementos que não tenham sido liberados durante a volatilização.

$$T_{cf} = 100 - (T_v + T_{cinzas}) \quad (5)$$

3.8.2 Análise elementar

Foram analisadas amostras de pinhos (*Pinus elliotti*) na forma de folhas, casca e tronco. A análise elementar fornece as frações em peso dos principais elementos constituintes da biomassa: carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Esses elementos foram determinados pelo equipamento Perkin Elmer PE 2400 series II CNHS/O ilustrado na Figura 14.



Figura 14 - Perkin Elmer PE 2400 series II CNHS/O

3.8.3 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria (TG) avalia as mudanças de massa devidas à interação com a atmosfera, como vaporização da água e decomposição térmica. Como resultado desse tipo de análise, a variação na massa da amostra é exibida em função do tempo e da temperatura. Isto permite

a verificação aproximada da taxa de aquecimento, bem como a determinação de dados cinéticos, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas. Para comparação, são plotadas as derivadas de massa, curvas DTG, que aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. A análise térmica diferencial (DTA) avalia os processos físicos e químicos envolvendo variação de energia. Nessa técnica a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura do forno, regulada através de uma programação controlada. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do contrário, se a temperatura da amostra se tornar temporariamente menor que a referência, então a reação é endotérmica (RODRIGUES; MARCHETTO).

Nesse trabalho, as curvas de TG/DTG e DTA foram obtidas utilizando-se um equipamento modelo SDTQ600 e os gases emitidos durante a análise termogravimétrica foram detectados e quantificados por um espectrômetro de massa modelo e-vision+ mks spectro products usando mistura de 20% O₂ (16ml/min O₂ e 64 ml/min Ar) para simular ar sintético como gás de purga (80 mL/min). Os equipamentos são mostrados nas Figuras 15 e 16.

Os troncos de *pinus* foram picados e submetidos à análise. Para cada análise uma massa de cerca de 15 mg foi colocada em um cadinho de alumina (α Al₂O₃) e, como referência foi usado o cadinho vazio. O experimento teve início nas condições de temperatura ambiente (≈ 26 °C) e as amostras foram aquecidas até 600 °C, uma vez que não há perda de massa acima desta temperatura. O equipamento de TG foi calibrado a uma rampa de aquecimento de 10°C/min.



Figura 15 – Equipamento termogravimétrica SDTQ600



Figura 16 – Espectrômetro de massa e-vision+ mks spectro products

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Cálculo da concentração das espécies químicas por análise cromatográfica

Para determinar a concentração das espécies químicas é preciso obter uma curva de calibração de cada espécie que irá analisar. Para isso, faz-se análises de padrões com gases de concentrações conhecidas. A partir desses dados, pode-se montar a curva de calibração de todas as espécies envolvidas. Com o decorrer dos experimentos foi possível notar-se que as curvas de calibração são retas que passam pela origem, e que apenas é necessária a obtenção de um ponto desta curva de calibração. Calculando, portanto, a concentração na amostra, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações das diferentes espécies obtidas pelas análises cromatográficas.

CO	Área	Concentração (ppm)	CH ₄	Área	Concentração (ppm)
Padrão	358911	204	Padrão	94354	46,9
BG	2397	1,36	BG	3178	1,58
teste-3	247323,5	140,58	teste-3	24129,5	11,99
teste-4	208507	118,51	teste-4	20622,5	10,25
teste-5	236278	134,30	teste-5	23454	11,66

CO ₂	Área	Concentração (ppm)	C ₂ H ₄	Área	Concentração (ppm)
Padrão	5370507	3000	Padrão	16505,5	4
BG	677026	378,19	teste-3	5848	1,417224562
teste-3	10420895	5821,18	teste-4	10620	2,573687559
teste-4	9265259	5175,63	teste-5	8467	2,051922087
teste-5	9193328	5135,45			

C ₃ H ₆	Área	Concentração (ppm)
Padrão	24279,5	3,9
teste-3	1651	0,265199036
teste-4	3900	0,626454416
teste-5	2338,5	0,375631706

4.2 Fatores de emissão biomassa (FE)

Foram realizados três experimentos com amostras aproximadas de 1,668 kg, constituídas de uma mistura de cerca de 10% de folhas e 90% de galhos de no máximo 2 cm de diâmetro.

Os valores das concentrações médias (ppm) de CO₂, CO NO_x e UHC obtidos pelos analisadores específicos para cada experimento são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentrações das diferentes espécies obtidas pelos analisadores específicos.

	CO ₂	CO	NO _x	UHC
teste - 3	5232	58,5	5,25	38,6
teste - 4	5590	56,6	5,91	51,4
teste - 5	5145	54,5	4,45	42,9

Em todos os experimentos foi observada uma alta emissão do CO₂ mostrando que o pinus teve uma boa queima e uma baixa emissão de CO.

As concentrações obtidas nos experimentos variaram de acordo com o instrumento de obtenção dos dados, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentrações médias das espécies obtidas pelos analisadores específicos (AE) e cromatógrafo (CG) em ppm.

Teste - 3			
	CG	AE	Diferença
CO	141	58	58,87%
CO ₂	5729	5232	8,68%

Teste - 4			
	CG	AE	Diferença
CO	118	57	51,69%
CO ₂	5810	5590	3,79%

Teste - 5			
	CG	AE	Diferença
CO	134,00	54	59,70%
CO ₂	5325	5145	3,38%

Pode-se observar na tabela acima que a diferença nas medidas de CO₂ é pequena e de no máximo 8,7%. Já para o CO, houve uma grande discrepância nos valores, o que levou a conclusão de que o valor obtido pelo analisador específico de CO não era confiável. Logo,

para os cálculos de fatores de emissão de CO utilizou-se os valores de concentração média obtidos no cromatógrafo.

Todos os dados obtidos foram lançados em planilhas para efetuação dos cálculos, tanto para os analisadores quanto para o cromatógrafo. Esses cálculos incluem: subtração do valor do background da concentração média; cálculo da vazão normalizada a 0°C e 1 atm; correções no fator de emissão como subtração da água no ar e do gás carbônico lançado pelo maçarico usado para acender a biomassa; entre outros.

Na figura 17 são apresentados os dados normalizados obtidos pelos analisadores específicos do experimento 3, que durou cerca de 16 minutos. Os cálculos dos fatores de emissão deste experimento são apresentados na Tabela 5. É importante lembrar que nestes cálculos utilizou-se a concentração média de CO obtida por cromatografia para este e nos outros dois testes.

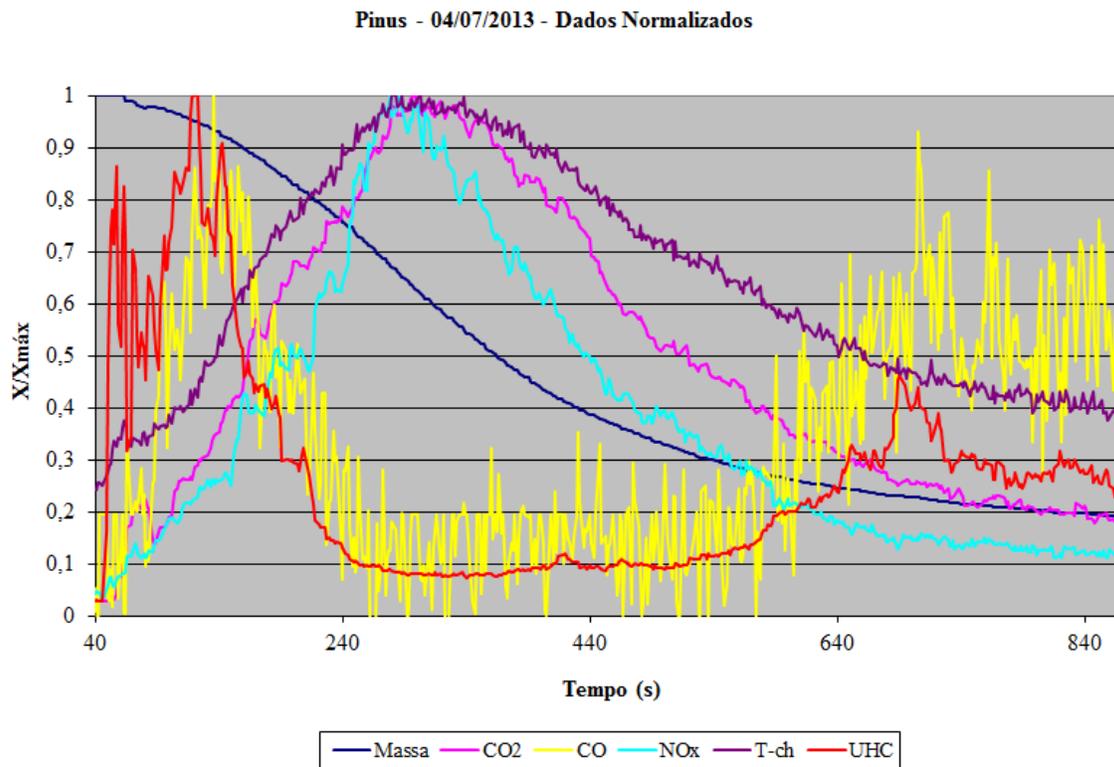


Figura 17 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 3

Tabela 5 – Cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos do teste 3.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	12142,66	167,07	15,77	152,97
Concentração média (ppmv)	5232,47	58,56	5,25	38,57
Background (ppmv)	380,00	0,30	1,00	5,68
Concentração real (ppmv)	4852,47	58,26	4,25	32,89
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³)	9526,09	72,78	8,73	33,75
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1859853,01	14210,01	1704,63	6589,32
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1859,85	14,21	1,70	6,59
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1575,84	12,04	1,44	5,58
Água no ar (mg/m ³)	15015,5	15015,5	15015,5	15015,5
Água nos compostos (mg/m ³)	3,29	3,29	3,29	3,29
Concentração real (ppmv) de água no ar	18685,01	18685,01	18685,01	18685,01
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	4763,464361	57,19	4,18	32,29
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³) Cor.	9351,36	71,45	8,57	33,13
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1825739,06	13949,36	1673,37	6468,46
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1825,74	13,95	1,67	6,47
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1546,93	11,82	1,42	5,48
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1536,47			

Na figura 18 são apresentados os dados normalizados obtidos pelos analisadores específicos do experimento 4, que durou cerca 14 minutos. Os cálculos dos fatores de emissão deste experimento são apresentados na Tabela 6.

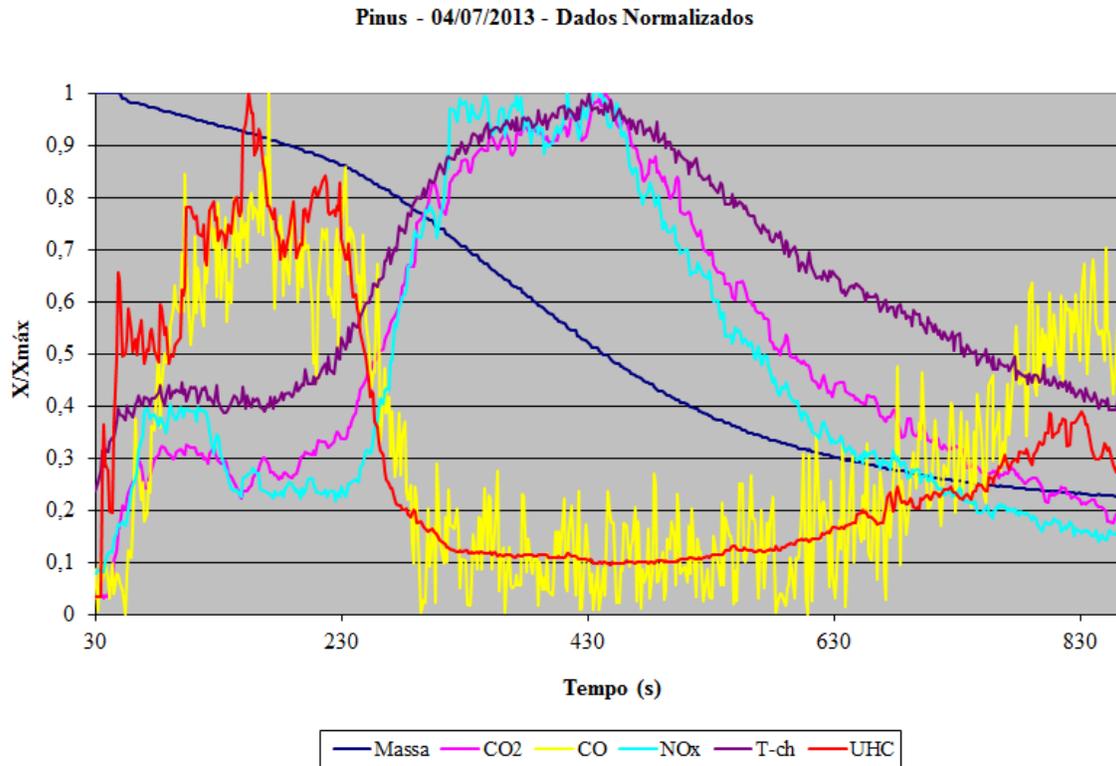


Figura 18 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 4

Tabela 6 – Cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos do teste 4

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	11182,71	181,55	12,76	166,33
Concentração média (ppmv)	5590,49	56,61	5,91	51,39
Background (ppmv)	380,00	0,30	1,00	5,68
Concentração real (ppmv)	5210,49	56,31	4,91	45,71
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³)	10228,93	70,35	10,09	46,91
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1691443,06	11632,50	1667,79	7756,65
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1691,44	11,63	1,67	7,76
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1503,22	10,34	1,48	6,89
Água no ar (mg/m ³)	15015,5	15015,5	15015,5	15015,5
Água nos compostos (mg/m ³)	3,70	3,70	3,70	3,70
Concentração real (ppmv) de água no ar	18685,52	18685,52	18685,52	18685,52
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	5114,912433	55,28	4,82	44,87
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³) Cor.	10041,30	69,06	9,90	46,05
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1660417,30	11419,13	1637,20	7614,38
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1660,42	11,42	1,64	7,61
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1475,65	10,15	1,46	6,77
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1465,62			

Na figura 19 são apresentados os dados normalizados obtidos pelos analisadores específicos do experimento 5, que durou cerca 16 minutos. Os cálculos dos fatores de emissão deste experimento são apresentados na Tabela 7.

Pinus - 04/07/2013 - Dados Normalizados

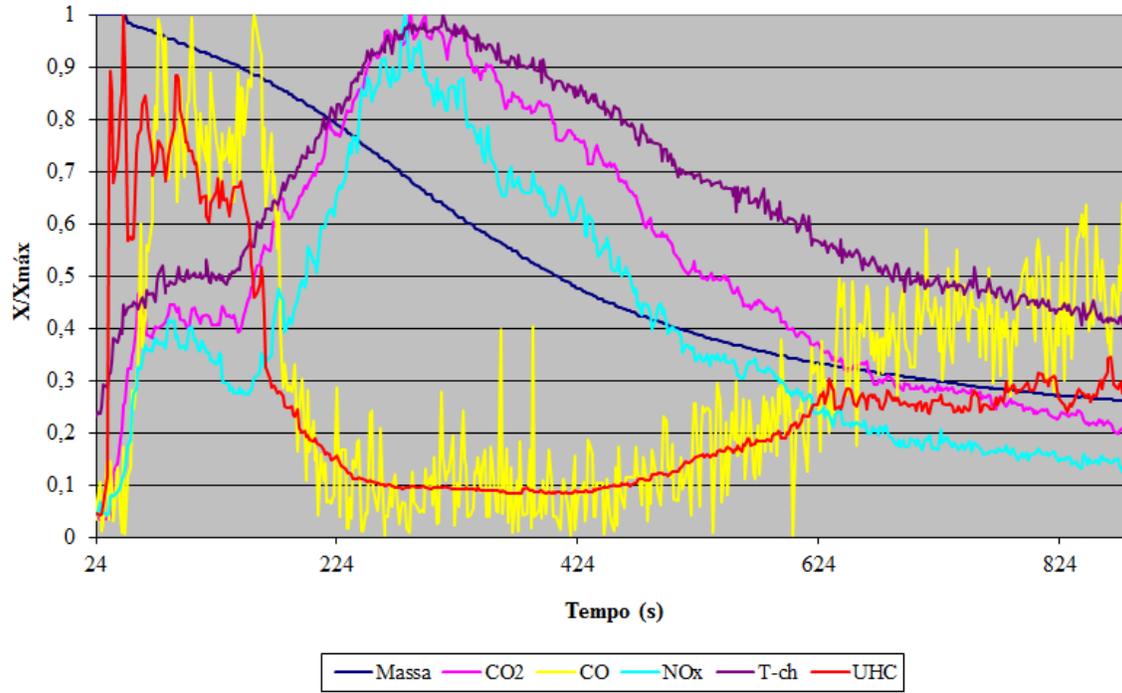


Figura 19 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 5

Tabela 7 – Cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos do teste 5

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	10441,66	185,67	11,65	166,06
Concentração média (ppmv)	5154,21	54,59	4,46	42,99
Background (ppmv)	380,00	0,30	0,59	7,15
Concentração real (ppmv)	4774,21	54,29	3,87	35,84
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³)	9372,45	67,82	7,94	36,77
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (mg)	1725650,98	12486,57	1462,04	6770,97
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1725,65	12,49	1,46	6,77
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1539,75	11,14	1,30	6,04
Água no ar (mg/m ³)	15015,5	15015,5	15015,5	15015,5
Água nos compostos (mg/m ³)	3,31	3,31	3,31	3,31
Concentração real (ppmv) de água no ar	18685,03	18685,03	18685,03	18685,03
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	4686,641219	53,29	3,80	35,18
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³) Cor.	9200,54	66,57	7,80	36,10
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (mg) Cor.	1693998,56	12257,53	1435,23	6646,77
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1694,00	12,26	1,44	6,65
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1511,50	10,94	1,28	5,93
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1500,17			

Observa-se nas figuras 17 a 19, que no início temos uma emissão mais acentuada de CO e UHC, característico de uma queima incompleta. Quando a chama começa a se tornar mais intensa, ocorre uma maior emissão de CO₂ e NO_x, espécies que são principalmente emitidas na fase de chama onde se tem as maiores temperaturas na chaminé. Finalmente, à medida que as chamas vão se extinguindo, as concentrações de CO e UHC aumentam novamente, caracterizando a fase de incandescência (*smoldering*).

A partir dos resultados obtidos, e utilizando-se a concentração de CO obtida por cromatografia, pode-se calcular a média dos fatores de emissão dos três experimentos, os quais são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Fatores de Emissão médios (g/Kg de biomassa seca) para o *pinus*

	Média FE
CO ₂	1500,75 ± 35,43
CO	24,46 ± 3,36
NO _x	1,39 ± 0,09
UHC	6,06 ± 0,65

4.3 Análise elementar e imediata

Os teores médios de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, obtidos a partir da análise imediata de amostras em duplicata das biomassas, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas.

ω_{bu} (%)	Tv(%)	Tcinzas(%)	Tcf (%)
12,02	87,44	2,8	9,76

O alto teor de umidade normalmente encontrado em combustíveis oriundos de biomassa pode causar problemas de ignição e combustão que influenciam o comportamento da pirólise da biomassa (o primeiro passo dos processos combustão).

O teor de matéria volátil determina a facilidade de ignição e queima dos sólidos e, conseqüentemente, determina a estabilidade da chama durante a combustão. Quanto maior for o teor de matéria volátil maior a velocidade de queima e menor a estabilidade da chama. No entanto, a velocidade de desvolatilização também pode estar relacionada com a estrutura física e a composição das partículas de biomassa.

Quando se determina o teor de materiais voláteis de uma biomassa, parte do carbono presente em sua estrutura se desprende e é liberado junto com os gases de combustão, participando como elemento formador das moléculas de CO, CO₂ e de hidrocarbonetos de baixo peso molecular. A outra parte de carbono que é responsável pela formação da massa amorfa, permanece fixa, e por isso o carbono ali presente recebe o nome de carbono fixo (Nagaishi, 2007).

Os resultados da análise elementar realizada em duplicata do *Pinus elliotti* são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Análises de CHNS das biomassas.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
Tronco	46,95	5,76	0,40	0,61
Casca	47,86	5,46	0,82	0,57
Folha	47,73	6,02	0,41	0,62

4.4 Análise Termogravimétrica

Na Figura 20 pode-se observar que a perda de massa do pinho in natura foi de 99,63% e ocorreu em temperaturas menores que 512,5 °C. Neste intervalo de temperatura há a liberação de CO, CO₂, perda de matéria orgânica volátil e umidade. Primeiro, a liberação de água ocorre em até 155 °C, o que corresponde a uma perda de 4,32 %. Na análise imediata de umidade, o valor encontrado foi de 12,02 %. Em seguida, duas perdas sucessivas de massa ocorrem entre 155 – 362,5 °C, associada à perda de matéria orgânica volátil leve e combustão da biomassa, a qual corresponde a uma perda de 62,17% e outra entre 362,5 a 512,5 °C, associada à perda de matéria orgânica volátil pesada e combustão da biomassa, que corresponde à perda de 33,13%. A partir desta temperatura a perda de massa é muito pequena. Estes valores podem ser comparados com as análises imediatas realizadas de teor de voláteis e carbono fixo, o que corresponde a 97,04%. O teor de perda de massa obtido pelo TG foi de 95,13%. O que resta de resíduos ao final do processo corresponde a 0,36 %, e o teor de cinzas determinado por análises imediatas é 2,8%.

Na Figura 20 pode-se visualizar a curva DTG, que retrata as temperaturas onde ocorreram as máximas taxas de variação da massa da amostra durante o experimento, sendo elas iguais a 86,09 °C, 331,02 °C e 408,84 °C, respectivamente, para as três faixas de perda de massa durante a realização da análise termogravimétrica.

A Figura 20 mostra um vale endotérmico devido a evaporação da água e picos exotérmicos encontrados na liberação de CO e CO₂.

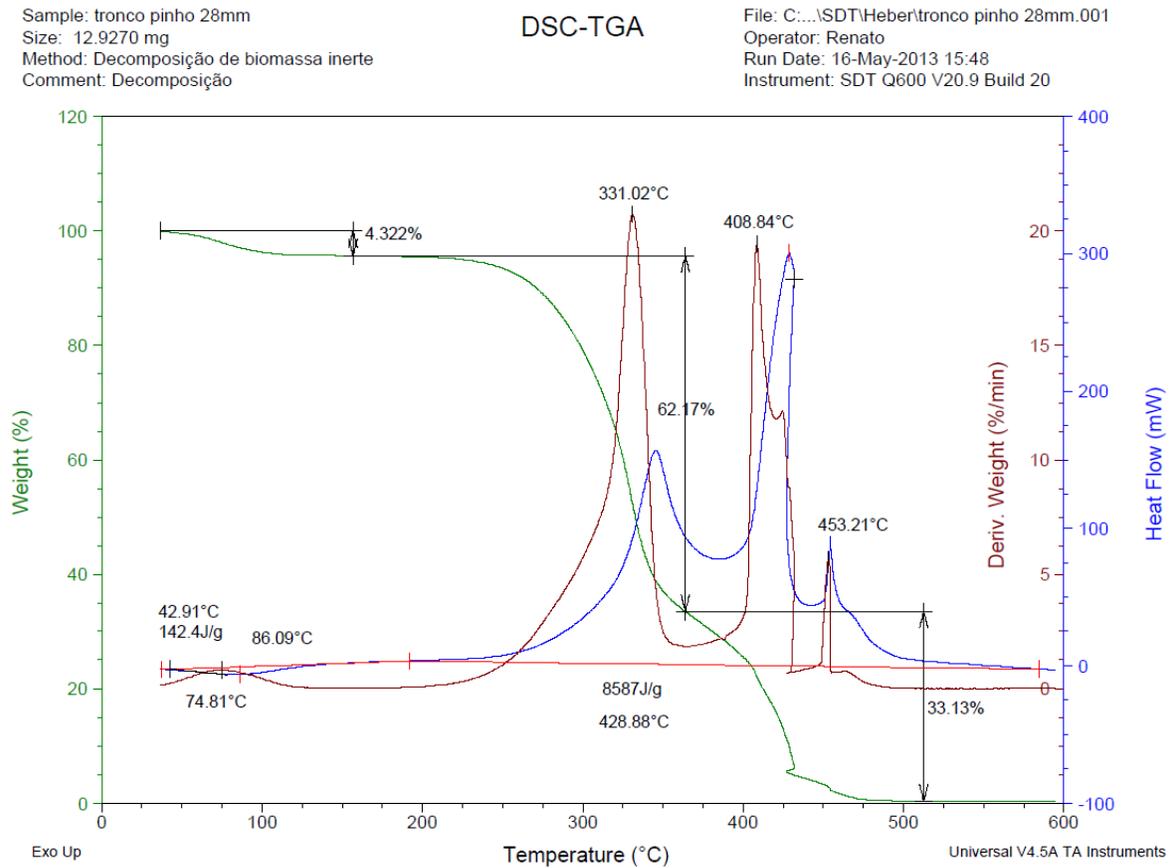


Figura 20 – Curvas TG, DTG, DTA para pinus

4.5 Espectrômetro de massas

Com a utilização do espectrômetro de massa, pode-se visualizar no gráfico da Figura 21 a perda de massa da amostra de *pinus*, e a correspondente liberação de CO₂, CO e H₂O a medida que a temperatura aumentou.

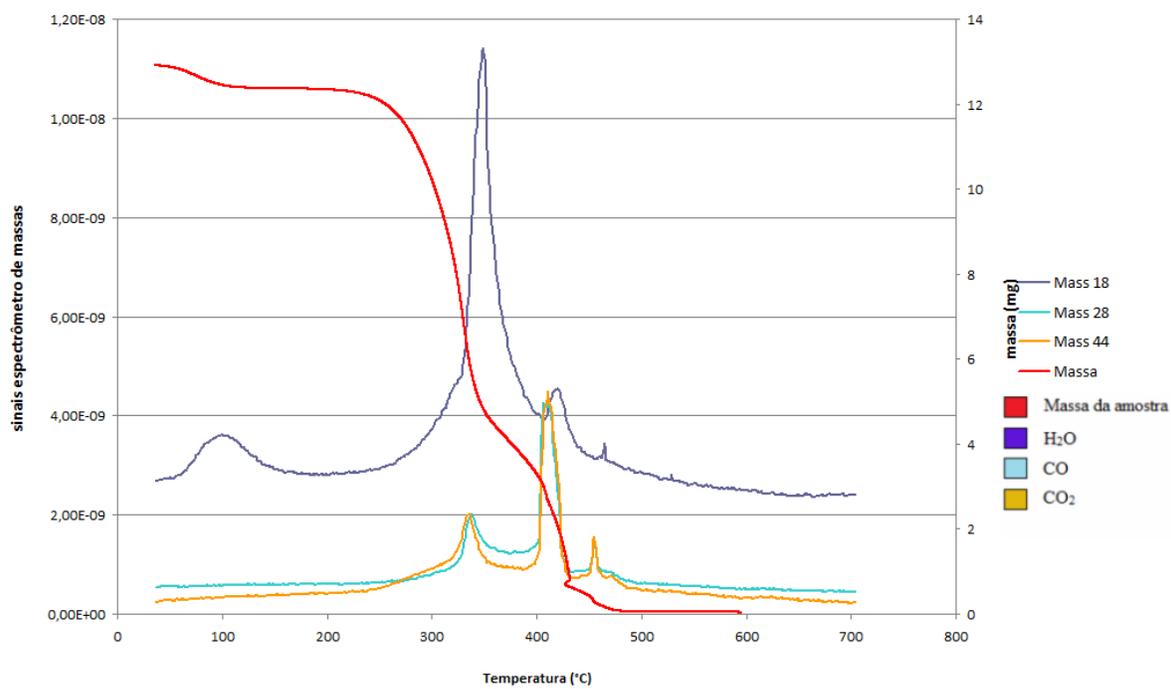


Figura 21 – Dados obtidos pelo Espectrômetro de massas

5 CONCLUSÕES

Comparando os experimentos do cromatógrafo e analisadores, os experimentos nos analisadores específicos tiveram bons resultados no cálculo da concentração média para NO_x , UHC e CO_2 .

Obtive os seguintes valores para os FE médios de biomassa na queima de pinus: $1500,75 \pm 35,43$ g/Kg para CO_2 , $24,46 \pm 3,36$ g/Kg para CO, $1,39 \pm 0,09$ g/Kg para NO_x , $6,06 \pm 0,65$ g/Kg para UHC. Os valores de FE obtidos estão coerentes com dados publicados na literatura relativos a relatórios de iniciação científica predecessores.

Os dados dos experimentos com a biomassa mostraram no início uma emissão mais acentuada de CO e UHC, característico de uma queima incompleta. Quando a chama começa a se tornar mais intensa, ocorre uma maior emissão de CO_2 e NO_x , espécies que são principalmente emitidas na fase de chama. Finalmente, à medida que as chamas vão se extinguindo, as concentrações de CO e UHC aumentam novamente, caracterizando a fase de incandescência (*smoldering*).

A análise imediata dos teores médios de: umidade 12%, voláteis 87,4%, cinzas 2,8% e carbono fixo 9,8% foram condizentes. Os teores de voláteis e carbono fixo de 97,04% foram similares com os obtidos na análise termogravimétrica (95,13%).

Os resultados de análise elementar obtidos são similares aos valores na literatura indicando que os valores de porcentagem carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da biomassa estão corretos.

5.1 Trabalhos Futuros

No futuro, pretende-se continuar aprimorando o sistema de amostragem dos experimentos de combustão visando uma maior praticidade e eficiência na obtenção dos resultados, variando os fluxos na captura dos gases e mudando o ângulo de inclinação da bandeja de queima. Além de experimentos em campo, feitos nas regiões de pinus possibilitando gerar uma base de dados sobre as emissões de gases na combustão para toda a floresta.

Também se pretende fazer mais experimentos para caracterização da biomassa, e compará-las com a análise termogravimétrica. E também comparar os gases emitidos pelo espectrômetro de massas com a emissão de gases na queima.

6 Referencia Bibliográfica

ANDREAE, M.O.; BROWELL, E.V.; GARSANG, M.; GREGORY, G.L.; HARRISS, R.C.; HILL, G.F.; JACOB, D.L.; PEREIRA, M.C.; SACHSE, G.W.; SETZER, A.W.; SILVA DIAS, P.L.; TALBOT, A.L.; TORRES, A.L.; WORSY, S.C., 1988, Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia. *J. Geophys. Res.*, 93, 1509-1527.

ANDREAE, M.O., 1991, Biomass burning: Its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate. In: J. S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 3- 21. MIT Press. Cambridge, Massachusetts, London, England.

ANDREAE, M.O. and MERLET, P., 2001, Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955-966.

BABBITT, R.E., WARD, D.E., SUSOT, R.A., ARTAXO, P., KAUFFMAN, J.B., 1996. "A comparison of concurrent airborne and ground-based emissions generated from biomass burning in the Amazon basin". In: SCAR-B: Smoke/Sulfate, Clouds and Radiation-Brazil: Proceedings. Transtec, São José dos Campos, SP, pp. 23-26.

CARVALHO, E.R.; CARVALHO, J.A.; VERAS, C.A.G.; FERREIRA, M.A.; SANDBERG, D.V., 2002, Estudo paramétrico sobre incandescência em biomassa, Submetido para apresentação no IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas.

CARVALHO, J.A.; SANTOS, J.M.; SANTOS, J.C.; LEITÃO, M.M.; HIGUCHI, N.; 1995, A tropical rainforest clearing experiment by biomass burning in the Manaus region, *Atmos. Environ.* 29, 2301-2309.

CARVALHO, J.A.; HIGUCHI, N.; ARAÚJO, T.M.; SANTOS, J.C., 1998, Combustion completeness in a rainforest clearing experiment in Manaus, Brazil. *J. Geophys. Res.*, 103, 13195-13200.

CARVALHO, J.A.; COSTA, F.S.; VERAS, C.A.G.; SANDBERG, D.V.; ALVARADO, E.C.; GIELOW, R.; SERRA, A.M., SANTOS, J.C., 2001, Biomass fire consumption and carbon release rates of rainforest-clearing experiments conducted in Northern Mato Grosso, Brazil. *J. Geophys. Res.*, 106, 17877-17877.

CRUTZEN, P.J., 1971, Ozone production rates in an oxygen, hydrogen, nitrogen-oxide atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 76, 7311-7327.

CRUTZEN, P.J.; HEIDT, L.E.; KRASNECK, J.P.; POLLOCK, W.H.; SEILER, W., 1979, Biomass burning as a source of atmospheric trace gases: CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS. *Nature*, 282, 253-256.

CRUTZEN, P.J., 1987, Role of the tropics in atmospheric chemistry, In: *The Geophysiology of Amazonia Vegetation Climate Interaction*, edited by R. E. Dickinson, pp. 107-131, John Wiley, New York.

CRUTZEN, P.J. and ANDREAE, M.O., 1990, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, 250, 1669-1678

GOODE, J.G.; YOKELSON, R.J.; SUSOTT, R.A., WARD, D.E., 1999, Trace gas emissions from laboratory biomass fires measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy: Fires in grass and surface fuels. *J. Geophys. Res.*, 104, 21237-21245.

GOODE, J.G.; YOKELSON, R.J.; WARD, D.E.; SUSOTT, R.A.; BABBITT, R.E.; DAVIES, M.A.; HAO, W.M., 2000, Measurements of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCN, NO, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, HCHO, and CH₃OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR), *J. Geophys. Res.*, 105, 22147-22166.

GRAEDEL, T.E.; CRUTZEN, P.J., 1997, In: *Atmosphere, Climate, and Change*. Scientific American Library, New York.

GRIFFITH, D.W.T.; MANKIN, W.G.; COFFEY, M.T.; WARD, D.E.; RIEBAU, A., 1991, FTIR remote sensing of biomass burning emissions of CO₂, CO, CH₄, CH₂O, NO, NO₂, NH₃, and N₂O, In: J. S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 3 - 21. MIT Press.

HOFFA, E.A.; WARD, D.E.; HAO, W.M.; SUSOTT, R.A.; WAKIMOTO, R.H., 1999, Seasonality of carbon emissions from biomass burning in a Zambia savanna. *J. Geophys. Res.*, 104, 13841-13853.

KAUFMAN, Y.J.; HOBBS, P.V.; KIRCHHOFF, W.J.H.; ARTAXO, P.; REMER, L.A.; HOLBEN, B.N.; KING, M.D.; WARD, D.E.; PRINS, E.M.; LONGO, K.M.; MATTOS, L.F.; NOBRE, C.A.; SPINHIRNE, J.D.; JI, Q.; THOMPSON, A.M.; GLEASON, J.F.; CHRISTOPHER, S.A.; TSAY, S.C., 1998, Smoke, clouds, and radiations-Brazil (SCAR-B) experiment. *J. Geophys. Res.*, 103, 31783-31808.

LIN, A.C.; MARTINS, M.A.; FARHAT, S.L., POPE III, C.A.; CONCEIÇÃO, G.M.S., ANASTÁCIO, M.V., 1999, Air pollution and respiratory illness of children in São Paulo, Brazil. *Pediatr. Perinat. Epidemiol.*, 13, 475-487.

LOBERT, J.M.; SCHARFFE, D.H.; HAO, W.M.; CRUTZEN, P.J., 1990, Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases. *Nature*, 346, 552-554.

LOBERT, J.M.; SCHARFFE, D.H.; HAO, W.M.; KUHNBUSCH, T.A.; SEUWEN, R.; WARNECK, P.; CRUTZEN, P.J., 1991, Experimental evaluation of biomass burning emissions: nitrogen and carbon containing compounds. In: J. S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 289 - 304. MIT Press.

LOBERT, J.M.; KEENE, W.C.; LOGAN, J.A.; YEVICH, R., 1999, Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory. *J. Geophys. Res.*, 104, 8373-8390.

SOARES NETO, T.G.; CARVALHO, J.A.; VERAS, C.A.G.; ALVARADO, E.C.; GIELOW, R.; LINCOLN, E.N.; CHRISTIAN, T.J.; YOKELSON, R.J.; SANTOS, J.C., 2009, Biomass consumption and CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 438–446

WARD, D.E.; PETERSON, J.; HAO, W.M., 1993, An inventory of particulate matter and air toxic emissions from prescribed fires in the USA for 1989. In *Proceedings of the 86th annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, Denver, Colorado.

WARD, D.E.; SHEA R.; HAO, W.M., 1994, Fires in tropical savanna ecosystems – The need for mitigation. In: *Proceedings of the Air & Waste Management Association International Specialty Conference. Global Climate Change – Science, Policy, and Mitigation Strategies*, Phoenix, Arizona.

WARD, D.E.; HAO, W.M.; SUSOTT, R.A.; BABBITT, R.E.; SHEA, R.W.; KAUFFMAN, J.B.; Justice, C.O., 1996, Effect of fuel composition on combustion efficiency and emission factors for African savanna ecosystems. *J. Geophys. Res.*, 101, 23569-23576.

WAYNE, R.P., 1991, *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press Inc., New York.

YOKELSON, R.J.; GRIFFITH, D.W.T.; BURKHOLDER, J.B.; WARD, D.E., 1995, Accuracy and advantages of synthetic calibration of smoke spectra. In: *Optical remote sensing for environmental and process monitoring - Proceedings of the 87th annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, San Francisco.

YOKELSON, R.J.; GRIFFITH, D.W.T.; WARD, D.E., 1996, Open-path fourier transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires. *J. Geophys. Res.*, 101, 21067-21080.

YOKELSON, R.J.; SUSOTT, R.A.; BABBITT, R.E.; HAO, W.M.; WARD, D.E., 1997a, Trace gas emissions from specific biomass fire-types. START Synthesis Workshop on Greenhouse Gas emission, Aerosols and Land Use and Cover Change in Southeast Asia, Taipei.

YOKELSON, R.J.; GOODE, J.G.; SUSOTT, R.A.; BABBITT, R.E.; WARD, D.E.; BAKER, S.P.; HAO, W.M.; GRIFFITH, D.W.T.; 1997b, Smoke chemistry measurements by airborne fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR). In: IGAC International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment, Nagoya, Japan.

YOKELSON, R.J.; WARD, D.E.; REARDON, J.; GRIFFITH, D.W., 1997c, Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 102, 18865-18887.

YOKELSON, R.J.; GOODE, J.G.; WARD, D.E.; SUSOTT, R.A.; BABBITT, R.E.; WADE, D.D.; BERTSCHI, I.; GRIFFITH, D.W.T.; HAO, W.M., 1999, Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 104, 30109-30125.

ALAUDDIN, Z.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.2852–2862, 2010. ALVES, C.D.L. **Caracterização de um gaseificador do tipo downdraft**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém. 2010. ANIS, S.; ZAINAL, Z.A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.2355–2377, 2011. AZNAR, M.P.; CABALLERO, M.A.; GIL, J.; MARTIN, J.A.; CORELLA, J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures, 2. Catalytic tar removal. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.2668–2680, 1998. AZNAR, M. P.; CORELLA, J.; DELGADO, J.; LAHOZ, J. Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p.1-10, 1993. BACCHI, M.R.P. **Brasil – gerando energia de biomassa, limpa e renovável**. Piracicaba: CEPEA. Julho, 2006. BAKER, E. G.; MUDGE, L. K.; BROWN, M. D. Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts. **Ind Eng. Chem. Res.**, v.26, p.1335-1339, 1987.

Assinatura
Orientador(a)

Assinatura
Bolsista