



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
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)

Gabriela Mantegazza (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: gamantegazza@gmail.com

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

COLABORADORES

Ely Vieira Cortez
José Carlos dos Santos

Julho 2009

FOLHA DE APROVAÇÃO

RESUMO

O presente trabalho foi iniciado em fevereiro do corrente ano e tem como objetivo identificar as principais espécies produzidas durante a queima de biomassa em laboratório. Procurou-se simular as condições de queimadas na floresta e os ensaios foram efetuados em um dispositivo experimental de queima de 1 m² montado dentro de um trailer. Este dispositivo foi posicionado sobre uma balança para o registro da massa e, sob uma coifa acoplada a uma chaminé, para a condução dos gases para o exterior do trailer. 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 nesta chaminé e os conduz por uma tubulação onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão. Após este tratamento, as amostras fluem para os analisadores de gases onde são determinados as concentrações dos gases CO₂, CO, NO_x e hidrocarbonetos não queimados (UHC). Todas as variáveis medidas são transmitidas em tempo real para um sistema de aquisição de dados onde são registradas de maneira contínua durante o ensaio. Em cada experimento, a biomassa queimada foi constituída de apenas uma espécie nativa da Floresta Amazônica. A massa da amostra foi constituída de 90 % de galhos com seção inferior a 2 cm² e o restante é constituído de liteira (ramificações finas e folhas). A ignição é realizada com um maçarico alimentado de GLP. Simultaneamente os gases foram coletados em garrafas para posterior análise por cromatografia gasosa visando quantificar os seguintes gases: CO₂, CO, CH₄, C₂ e C₃ alifáticos. Como atividades complementares foram efetuados ensaios em termobalança para acompanhar a degradação de celuligninas em diferentes atmosferas.

CHEMICAL SPECIES CONCENTRATIONS RELEASED DURING BIOMASS COMBUSTION

ABSTRACT

The present work was initiated in February of the current year and has as objective to identify the diverse phases of the burning of well characterized samples about humidity level and composition in CHN terms, to quantify the emissions of the main gases and to relate these data with the combustion phases, such as comparing with the data gotten in field. It was looked to simulate the conditions of forest fires and the essays had been performed in an experimental burning device of 1 m² assembled inside a trailer. This device was located on a scale for the mass record and, under an extractor hood connected to a chimney, for the gases conduction outside the trailer. In the chimney was installed an axial exhaust fan, with rotation control, for exhaustion of combustion gases and sensors to quantify the flow in the chimney. A diaphragm bomb suctions samples of the gases through probes installed in this chimney and leads them through a pipeline where are filters for particulate retention and heat bath for humidity retention and tar. After this treatment, the samples flow to the gas analyzers where are determined the concentrations of CO₂, CO, NO_x and hydrocarbons not burnt (UHC). The entire measured variables are transmitted in real time to a data acquisition system where they are registered in a continuous way during the essay. In each experiment the burnt biomass was constituted of only one native species of the Amazonian Forest. The sample's mass was constituted of 90% of twigs with inferior section than 2 cm² and the remaining is constituted of litter (thin ramifications and leaves). The ignition is performed with a blowpipe fed with GLP. Simultaneously, the gas was colleted inside canisters to future analysis by gas chromatography. The objective of this analysis is identifying e quantify the following gases: CO₂, CO, CH₄, C₂ e C₃ aliphatic. As complementary activities in termobalança tests were performed to monitor the degradation of celulignine in different atmospheres.

SUMÁRIO

| | PÁG. |
|---|-------------|
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO | 7 |
| 1.1– Considerações Iniciais | 7 |
| 1.2 - Estudos e Objetivos | 10 |
| CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS | 11 |
| 2.1 – Revisão Bibliográfica | 11 |
| CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 13 |
| 3.1 – Dispositivo Experimental | 13 |
| 3.2 – Análise por Cromatografia | 15 |
| 3.3 – Atividade Extra | 16 |
| 3.3.1 – Matéria – prima | 16 |
| 3.3.2 – DSC – TGA Simultâneo (SDT) para as amostras de celuligninas de resíduo florestal de eucalipto | 16 |
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 18 |
| 4.1 – Resultados Experimentais | 18 |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS | 20 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 21 |

LISTA DE FIGURAS

| | PÁG. |
|---|------|
| 1 Desenho ilustrativo do dispositivo experimental. | 11 |
| 2 Visão geral do equipamento experimental. | 12 |
| 3 Balança e prato para testes de queima de biomassa, e boca da chaminé. | 12 |
| 4 Cromatógrafo Autosystem XL. | 14 |
| 5 Gráfico TGA celulignina em ar sintético. | 17 |
| 6 Gráfico TGA celulignina em ar nitrogênio. | 18 |

LISTA DE TABELAS

| | PÁG. |
|--|------|
| 1 Resultados da análise TGA da celulignina de eucalipto. | 17 |

CAPÍTULO 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 | 5,3(-7) ^b | 5,2(-6) | 0 a 0,04 | 1,7(-6) | < 1(-8) | 1,8(-5) | 1(-10) |
| Gás | CO ₂ | N ₂ | O ₂ | CO | SO ₂ | Ar | N ₂ O |
| C ^a | 3,35(-4) | 0,781 | 0,209 | 4 a 20(-8) | 1,1(-10) | 9,3(-3) | 3,0(-7) |

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

b – no caso dos gases minoritários, o número entre parêntesis é expoente – por exemplo, 5,3 (-7) representa $5,3 \times 10^{-7}$ ppmv.

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 (10^{15} 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 seis 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).

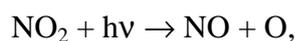
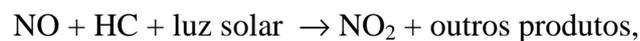
O fogo é amplamente utilizado em escala global para: a) desflorestamento; b) rotação de culturas; c) limpeza de galhos, ervas daninhas, e resíduos acumulados em áreas de pastagens e áreas onde foi efetuada uma colheita; d) regeneração de nutrientes em áreas colhidas e de pastagens; e) controle de combustível 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, 1992; 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 significantes. Um 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., 1992; Ward e Hao, 1992; 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 inicia 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 HNO₃ (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 CO₂ 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 - hidroxy - 2 - propanona, aldeído pirúvico, etc. Entre os produtos não condensáveis pode-se destacar CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆, sendo também produzidos 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

Este trabalho tem como objetivo:

- Quantificar os fatores de emissão das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa através da análise desses gases pela técnica de cromatografia visando a identificação e quantificação dos seguintes gases: CO₂, CO, CH₄, e C₂ e C₃ alifáticos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica, a fim de se familiarizar com o assunto. Foram consultados artigos que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos.

2.1 Revisão Bibliográfica

Abaixo serão citados alguns artigos que auxiliaram na familiarização com o assunto de Queima de Biomassa onde se procurou citar as partes mais importantes.

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 CN_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 brasa. Os combustíveis mais importantes na emissão de em conteúdos originais de nitrogênio foram: NO_x (13%), amoníaco (4%), HCN (2,4%) e CN_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.

Alvarado et al. (2006) fizeram experimento em um 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 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 1,599, 111,3, 9,2, 5,57 e 4,84 gramas por quilograma 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.

Soares Neto et al. (2009) publicou os resultados acima expostos e também verificou que existe uma boa correlação entre a eficiência de combustão modificada e os fatores de emissão para CO₂, CO e CH₄. Também comparou a emissão de CH₄ da queimada com o CH₄ emitido pela digestão dos animais, sendo que o CH₄ emitido pelos animais é cerca de 3,5 vezes maior considerando a maior eficiência de queima de biomassa possível, ou seja, admitindo que 50% da biomassa fosse queimada no experimento. Quando foi convertida a quantidade de CH₄ para CO₂ equivalente, a contribuição de CH₄ equivale a 12 % do CO₂ emitido durante a mesma queimada (admitindo que o efeito estufa do CH₄ e 21 vezes maior que o CO₂). Se considerarmos os dados de desmatamento médio na Amazônia no período de 2001 – 2006 (INPE,2007) é na ordem de 20.810 km²/ano, pode-se obter um valor de CO₂ equivalente emitido pelas queimadas em torno de 531 Mt/ano. Quando se compara com dados do IPCC de 2007 (Barker et al. (2007), o valor de CO₂ emitido nas queimadas, representam apenas 1,02% do total de CO₂ equivalente emitido em todo o planeta a partir de diferentes fontes de emissão.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – Dispositivo Experimental

A queima da biomassa foi efetuada em um dispositivo experimental de queima de 1 m^2 montado dentro de um trailer. Este dispositivo foi posicionado sobre uma balança para o registro da massa e, sob uma coifa acoplada a uma chaminé, para a condução dos gases para o exterior do trailer como é mostrado nas figuras 1, 2 e 3.

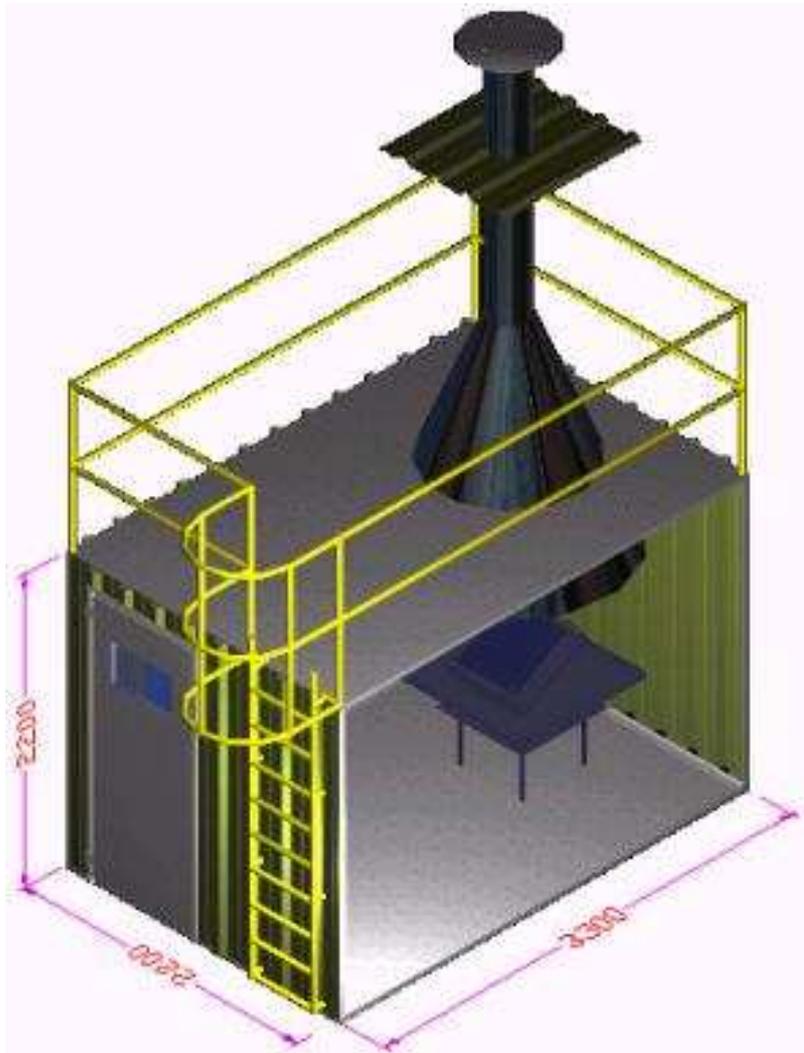


Figura 1 - Desenho ilustrativo do dispositivo experimental.



Figura 2 - Visão geral do equipamento experimental.



Figura 3 - Balança e prato para testes de queima de biomassa, e boca da chaminé.

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 nesta chaminé e os conduz por uma tubulação onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão.

3.2 – Análises por cromatografia

Após a filtragem dos gases para a retenção de particulados, foi adaptado um sistema que permite a captura de amostras para dentro de garrafas limpas, que são mantidas inicialmente sob vácuo. Posteriormente estas garrafas são armazenadas e transportadas ao laboratório para análise. Para a injeção das amostras no cromatógrafo, foi montado um sistema, contendo uma válvula de agulha, para controlar a vazão de entrada da amostra no loop da válvula de injeção lateral, a qual foi adaptada ao cromatógrafo.



Figura 4: Cromatógrafo Autosistem XL

3.3 – Atividades Extras

Análises térmicas foram feitas como atividade extra. As análises térmicas compreendem um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância é medida como uma função de temperatura ou tempo. A Análise Termogravimétrica TG/TGA é uma técnica quantitativa, que mede as mudanças de massa (perda ou ganho) de uma amostra, em função da temperatura e/ou tempo, quando esta é submetida a um programa controlado de temperatura. A análise térmica diferencial - DTA é sobreposta com a curva TGA onde o sinal é obtido com apenas um cadinho. Através da análise simultânea de termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram determinadas as perdas de massa e a ocorrência de picos endotérmicos ou exotérmicos da amostra de celulignina, identificando os respectivos componentes da amostra.

3.3.1 – Matéria - prima

No presente trabalho foram utilizadas amostras de celulignina, que foram moídas em Moinho de facas, MA 680, a uma granulometria de 0,850 mm (20 mesh/Tyler), e a seguir foram secas em estufa – Nova Ética a 80 °C por 4h para tirar a umidade e em seguida foram armazenadas em um Dessecador – Marconi, MA 192 acoplado a uma bomba de vácuo – Marconi, MA 058 para manter livre de umidade.

3.3.2 – DSC – TGA Simultâneo (SDT) para as amostras de celuligninas de resíduo florestal de eucalipto.

Foi utilizado o Analisador Térmico SDT-Q600 TA Instruments com o software TA Advantage 5008. O analisador simultâneo SDT Q-600 realiza, ao mesmo tempo, análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os eventos endotérmicos ou exotérmicos não necessariamente são acompanhados por mudanças na curva de perda de massa, como no caso do material sofrer fusão ou cristalização ou outras transições físicas. Nas curvas DTA e DSC obtidas no SDT-Q600 os eventos endotérmicos são registrados como picos no sentido negativo da ordenada (para baixo) e os picos exotérmicos, no sentido positivo (para cima). As curvas DTA e DSC têm o mesmo formato, pois, têm a mesma origem, porém, da curva DSC pode ser obtida a entalpia (ou calor) envolvida no processo. As curvas TGA (Weight, %) e sua derivada DTG (Deriv. Weight, %/min) são semelhantes às curvas obtidas em analisadores termogravimétricos convencionais. A

análise TGA acompanha a variação de massa com a temperatura ou tempo e a análise DTG é a sua derivada primeira. Dessa forma, esta técnica é bastante utilizada para análise de materiais, visando determinar, por exemplo, a composição e a estabilidade térmica. Os ensaios foram realizados através da análise térmica simultânea de TGA/DTA/DSC, em atmosfera inerte (nitrogênio puro, <5ppm H₂O), da temperatura ambiente até 500°C, e oxidante (ar sintético, <5ppm H₂O), da temperatura ambiente até 1000°C, a uma vazão do gás de 50 mL.min⁻¹, com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ a fim de acompanhar o comportamento da decomposição térmica das celuligninas e assim, determinar a perda de massa dessas biomassas. A massa de amostra inicial utilizada nas análises foi de aproximadamente 10 mg. As amostras foram analisadas em porta-amostras de alumina de 90µl (sem tampa).

Antes do início das análises foram realizadas as calibrações de massa, temperatura (padrão zinco), linha de base e fluxo de calor (padrão safira) nas condições de análise.

O analisador simultâneo SDT Q-600 realiza, ao mesmo tempo, análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os eventos endotérmicos ou exotérmicos não necessariamente são acompanhados por mudanças na curva de perda de massa, como no caso do material sofrer fusão ou cristalização ou outras transições físicas. Nas curvas DTA e DSC obtidas no SDT-Q600 os eventos endotérmicos são registrados como picos no sentido negativo da ordenada (para baixo) e os picos exotérmicos, no sentido positivo (para cima). As curvas DTA e DSC têm o mesmo formato, pois, têm a mesma origem, porém, da curva DSC pode ser obtida a entalpia (ou calor) envolvida no processo.

As curvas TGA (Weight, %) e sua derivada DTG (Deriv. Weight, %/min) são semelhantes às curvas obtidas em analisadores termogravimétricos convencionais. A análise TGA acompanha a variação de massa com a temperatura ou tempo e a análise DTG é a sua derivada primeira. Dessa forma, esta técnica é bastante utilizada para análise de materiais, visando determinar, por exemplo, a composição e a estabilidade térmica.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados Experimentais

Os resultados dos experimentos realizados com a queima da biomassa na termobalança encontram-se na tabela e gráficos seguintes. Foram realizados dois experimentos com a celulignina.

Tabela 1 - Resultados da análise TGA da celulignina de eucalipto

| Atmosfera | T (°C) | Perda de massa (%) * | | Resíduo |
|----------------|---|----------------------|-----------|---------|
| | | 30 - 160 | 160 - 455 | |
| N ₂ | T (°C) | 30 - 160 | 160 - 455 | 455 |
| | Celulignina, m _i = 10,54mg | 8,18 | 91,2 | 0,43 |
| Ar sintético | T (°C) | 40 - 175 | 175 - 625 | 625 |
| | Celulignina, m _i = 10,44mg | 8,52 | 60,63 | 25,99 |

*Os valores de perda de massa foram arredondados para 2 decimais.

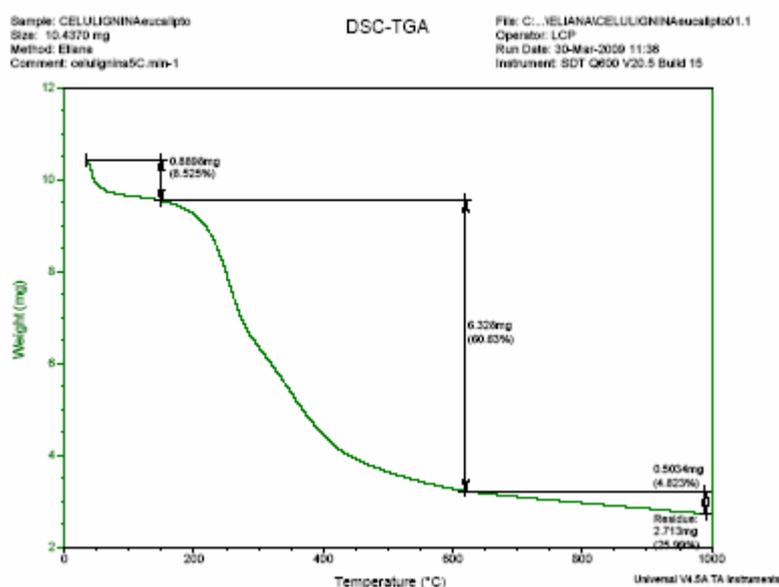


Figura 5: Gráfico TGA celulignina em ar sintético

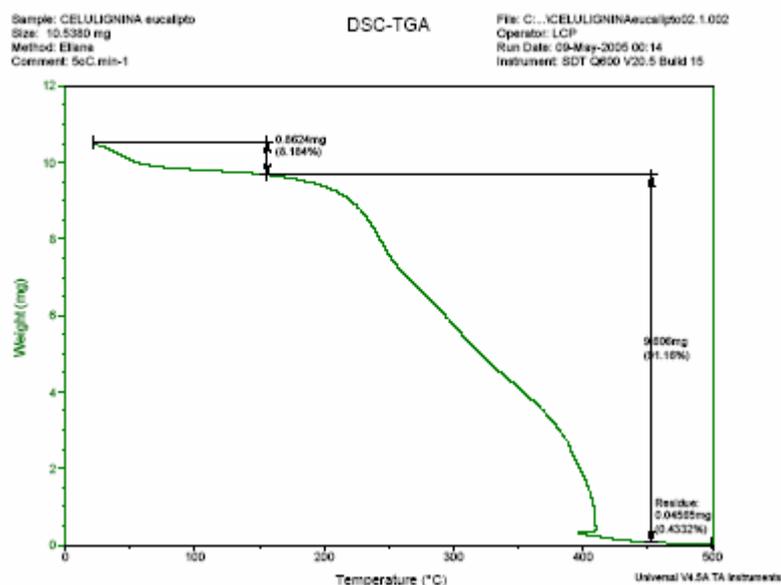


Figura 6: Gráfico TGA celulignina em nitrogênio

Por meio de ensaios, obtidos por análise termogravimétrica (TGA), observou-se que o perfil de perda de massa da celulignina envolveu duas macroetapas em todas na taxa de aquecimento empregada ($5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

A primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à eliminação de umidade presente na amostra, já que as perdas de massa estão bem próximas entre si.

Os valores obtidos em atmosfera inerte e oxidante diferem-se entre si a partir da segunda etapa. Nesta etapa a perda de massa é mais intensa em atmosfera inerte (nitrogênio puro). Uma terceira etapa pôde ser observada, e esta, pode ser atribuída à decomposição da celulignina remanescente (resíduo).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Sobre as análises térmicas, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Concordância entre os resultados obtidos na eliminação da umidade presente na amostra;
- Em atmosfera inerte, a queima da biomassa acontece de forma mais intensa, aumentando a velocidade da reação;
- Resíduo da atmosfera inerte é praticamente desprezível, enquanto que o da atmosfera oxidante é relativamente alto.

Sobre a cromatografia, haverá a possibilidade de analisar os principais gases nas diferentes etapas da queima de biomassa e quantificá-los em cada fase.

Pretende-se queimar as espécies variando alguns parâmetros como umidade da amostra e a vazão na chaminé, e queimar também as espécies que ainda não foram ensaiadas. Posteriormente deve-se correlacionar com os dados de campo obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andreae, M.O.; Browell, E.V.; Garsiang, 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.

Araújo, T.M.; Carvalho, J.A.; Higuchi, N.; Brasil, A.C.P.; Mesquita, A.L.A., 1999a, A tropical rainforest clearing experiment by biomass burning in the state of Pará, Brazil. *Atmos. Environ.*, 33(13), 1991-1998.

Araújo, T.M.; Higuchi, N.; Carvalho, J.A., 1999b, Comparison of formulae for biomass content determination in a tropical rainforest site in the state of Pará, Brazil. *For. Ecol. Manage.*, 117(1-3), 43-52,

Barker, T., Bashmakov, I., Bernstein, L., Bogner, J.E., Bosch, P.R., Dave, R., Davidson, O.R., Fisher, B.S., Gupta, S., Halsnæs, K., Heij, G.J., Kahn Ribeiro, S., Kobayashi, S., Levine, M.D., Martino, D.L., Masera, O., Metz, B., Meyer, L.A., Nabuurs, G.-J., Najam, A., Nakicenovic, N., Rogner, H.-H., Roy, J., Sathaye, J., Schock, R., Shukla, P., Sims, R.E.H., Smith, P., Tirpak, D.A., Urge-Vorsatz, D., Zhou, D., 2007. Technical Summary. In: Metz, B., Davidson, O.R., Bosch, P.R., Dave, R., Meyer, L.A. (Eds.), *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

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 excesses 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.

Hao, W.M.; Scharffe, D.; Crutzen, P.J., 1988, Production of N₂O, CH₄, and CO₂ from soils in the tropical savanna during the dry season. *J. Atmos. Chem.*, 7, 93-105.

Hao, W.M.; Scharffe, D.; Lobert, J.M.; Crutzen, P.J., 1991. *Geophys. Res. Lett.*, 18, 999-1002.

Hao, W.M. and Ward, D.E., 1993, Methane production from global biomass burning. *J. Geophys. Res.*, 98, 20657-20661.

Hao, W.M. and Liu, M.H., 1994, Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning. *Global Biol. Cycles*, 8, 495-503.

Hao, W.M.; Ward, D.E.; Olbu, G.; Baker, S.P., 1996, Emissions of CO₂, CO, and hydrocarbons from fires in diverse African savanna ecosystems. *J. Geophys. Res.*, 101, 23577-23584.

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.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), 2007. Taxa de desmatamento anual. Available at: http://www.obt.inpe.br/prodes/prodes_1988_2006.htm.

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.; Kuhlbusch, 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.

Martins, L.C.; Latorre, M.R.D.O.; Cardoso, M.R.A.; Gonçalves, F.L.T.; Saldiva, P.H.N.; Braga, A.L.F., 2002, Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. *Revista de Saúde Pública*, 36(1), 88-94.

McElroy, M.B. and McConnell, J.C., 1971, Nitrous oxide: a natural source of stratospheric NO. *J. Atmos. Sci.*, 28, 1095-1098.

McKenzie, L.M.; Hao, W.M.; Richards, G.N.; Ward, D.E., 1994, Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood. *Atmos. Environ.*, 28, 3285-3292.

McKenzie, L.M.; Hao, W.M.; Richards, G.N.; Ward, D.E., 1995, Measurement and modeling of air toxins from smoldering combustion of biomass. *Environ. Sci Technol.*, 29, 2047-2054.

Ramanathan, V.; Cicerone, R.J.; Singh, H.B.; Kiehl, J.T., 1985, Trace gas trends and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.*, 90, 5547-5566.

Reinhardt, T.E. and Ward, D.E., 1995, Factors affecting methyl chloride emissions from forest biomass combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 825-832.

Ritz, B. and Yu, F., 1999, The effect of ambient carbon monoxide on low birth weight among children born in Southern California between 1989 and 1993. *Environ. Health Perspect*, 107, 17-25.

Ritz, B.; Yu, F.; Fruin, S.; Chapa, G.; Shaw, G.M.; Harris, J.A., 2002, Ambient air pollution and risk of birth defects in Southern California. *Amer. J. Epidemiol.*, 155, 17-25.

Ross, P.J., 1991, *Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade*, McGraw-Hill Ltda., São Paulo.

Seiler, W. and Crutzen, P.J., 1980, Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change*, 2, 207-247.

Seinfeld, J.H., 1986, In: *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Soares Neto, T.G.; Carvalho Jr. J.A.; Veras, C.A.G.; Alvarado, E.C.; Gielowe, 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

Susott, R.A.; Ward, D.E.; Babbitt, R.E.; Latham, D.J., 1991, The measurement of trace emissions and combustion characteristics for a mass fire, In: J.S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 245 - 257. MIT Press.

Schwartz, J., 1992, Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *Public Health Review*, 92(19), 39-60.

Wang, W.C.; Yung, Y.L.; Lacis, A.A.; Mo, T.; Hansen, J.E., 1976, Greenhouse effect due to manmade perturbations of trace gases. *Science*, 194, 685-690.

Ward, D.E. and Hardy, C.C., 1991, Smoke emissions from wildland fires. *Environ. Int.*, 17, 117-134.

Ward, D.E. and Hao, W.M., 1992, Air toxic emissions from burning of biomass globally – Preliminary estimates. In *Proceedings of the 85th annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, Kansas City, Missouri

Ward, D.E.; Susott, R.A.; Kauffman, J.B.; Babbitt, R.E.; Cummings, D. L.; Dias, B.; Holben, B.N.; Kaufman, Y.J.; Rasmussen, R.A.; Setzer, A.W., 1992, Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B experiment. *J. Geophys. Res.*, 97, 14601-14619.

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.; 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.