



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)

Marillia Pereira Costa (FARO- ROSEIRA, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: marilliapc@hotmail.com

Patrícia Costa Pontes (FARO, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: patricia.costa@faroroseira.edu.br

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

COLABORADORES

Dr^a. Fabiana Ferrari Dias (LCP/INPE)

Julho 2014

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aos doutores que me possibilitaram esta oportunidade de aprendizado e conhecimento científico,

Dr. TURIBIO GOMES SOARES NETO e Dra. FABIANA FERRARI DIAS.

Aos meus pais,

WALMIR COSTA E ROSA MARIA PEREIRA COSTA

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 Dr. Ely Vieira Cortes e aos técnicos Carlos Alberto dos Santos e José Carlos de Andrade pela ajuda nos experimentos de queima com analisadores específicos.

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

RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2013, teve como objetivo quantificar a emissão das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa em testes de laboratório. Neste presente trabalho utilizou-se a biomassa *Pinus elliotti*. Procurou-se simular as queimadas na floresta, utilizando uma bandeja de queima montado dentro de um contêiner, onde, por sucção, são retiradas amostras dos gases de combustão. As amostras vão para os analisadores específicos de gases onde são determinadas as suas concentrações, ou armazenadas em garrafas para posterior análise destas concentrações por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo modelo Autosystem XL. A análise de gases por cromatografia consiste em separar as espécies químicas em uma coluna cromatográfica, e determinar suas concentrações através de cálculos. Também foi efetuado um estudo de caracterização desta biomassa através da sua análise imediata, para se determinar as porcentagens em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. A análise elementar de CNHS foi realizada através de um detector do tipo de Ionização de Chama (FID) no equipamento da Perkin Elmer PE 2400 série II CHNS/O. A biomassa também foi submetida a uma análise de poder calorífico, para se determinar a quantidade de energia presente por unidade de massa.

CONCENTRATIONS OF CHEMICAL SPECIES RELEASED DURING BIOMASS COMBUSTION

ABSTRACT

This work which started in August 2013 had the objective to quantify the emission of main chemical species released during the combustion of biomass in laboratory tests. In this work we used the biomass *Pinus elliottii*. Fires in the forest were simulated, using a firing tray mounted inside a container, where, by suction, combustion gas samples were taken. The samples go to the specific gas analyzers where their concentrations were determined, or stored in bottles for further analysis of these concentrations by gas chromatography using an Autosystem XL gas chromatograph model. The analysis by gas chromatography aims to separate the chemical species in a chromatographic column, and to determine their concentrations by calculations. It was also performed a study to characterize the biomass through its immediate analysis to determine the percentage by mass of moisture, volatiles, fixed carbon and ash. CNHS elemental analysis was performed using a Flame Ionization Detector (FID) in a PerkinElmer PE 2400 series II CHNS/O equipment. The biomass was also subjected to an analysis of calorific value, to determine the amount of energy present per unit of mass.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Visão geral do equipamento experimental de queima.....	07
Figura 2 - Balança e prato para testes de biomassa, e boca da chaminé	08
Figura 3 - Mesa de comando do sistema de amostragem de gases montada e fixada em placa de acrílico	08
Figura 4 - Analisadores dos gases CO ₂ , CO, NO _x e UHC	09
Figura 5 - Esquema da disposição dos componentes do sistema de amostragem de gases na mesa de comando.....	09
Figura 6 - Cromatógrafo AutosystemXL	10
Figura 7 - Garrafas (canister – 40 psi).....	12
Figura 8 - Amostra biomassa Pinus elliotti	13
Figura 9 - Forno (Fanem Modelo 315SE).....	14
Figura 10 - Mufla (Cobel).....	15
Figura 11 - Aparelho Perkin Elmer PE 2400 series II CNHS/O.	16
Figura 12 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 2...19	19
Figura 13 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 3...20	20
Figura 14 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 4...22	22

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.	17
Tabela 3 - Tabela 3- Concentração média (ppm), obtida através de diferente meios.....	18
Tabela 4 Fatores de emissão obtidos por análise específica no experimento 2.....	19
Tabela 5 - Fatores de emissão obtidos por cromatografia gasosa no experimento 2.....	20
Tabela 6 - Fatores de emissão obtidos por análise específica no experimento 3.....	21
Tabela 7 - Fatores de emissão obtidos por cromatografia gasosa no experimento 3.....	21
Tabela 8 - Fatores de emissão obtidos por análise específica no experimento 4.....	22
Tabela 9 - Fatores de emissão obtidos por cromatografia gasosa no experimento 4.....	23
Tabela 10 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas.....	23
Tabela 11 - Valores obtidos por análise de CHNS.....	24
Tabela 12 - Valores obtidos pela análise de poder calorífico.....	24

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.

LISTA DE SÍMBOLOS

ppmv	Parte por milhão volume.
pg	10^{15} gramas.
m ²	Metro quadrado.
cm ²	Centímetro quadrado.
V _{total - chaminé}	Vazão total na chaminé.
V _x	Volume do gás X.
M _x	Massa molar do gás X.
g	Gramas.
kg	Kilogramas.
atm	Atmosfera.
mg	Miligrama.
S	Segundos

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Estudos e objetivos	4
2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	
2.1 Revisão bibliográfica.....	5
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
3.1 Ensaio de combustão em laboratório.....	7
3.2 Analisadores de gás	8
3.3 Sistema de aquisição de dados	9
3.4 Sistema de coleta de gases.....	9
3.5 Cromatógrafo.....	10
3.6 Processo de limpeza das garrafas	11
3.7 Cálculo do Fator de Emissão	12
3.8 Caracterização das biomassas.....	13
3.8.1 Análise imediata	14
3.8.1.1 Teor de umidade.....	14
3.8.1.2 Teor de voláteis.....	15
3.8.1.3 Teor de cinzas.....	15
3.8.1.4 Teor de Carbono fixo.....	16
3.8.2 Análise elementar.....	16

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1 Cálculo da concentração das espécies químicas por análise cromatográfica	17
4.2 Fatores de emissão da biomassa (FE).....	18
4.3 Análise elementar e imediata.....	23
4.4 Análise de Poder calorífico.....	24
5 CONCLUSÕES	
5.1 Trabalhos futuros.....	25
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

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	$5,3 \times 10^{-7}$	$5,2 \times 10^{-6}$	0 a 0,04	$1,7 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-5}$	1×10^{-10}
Gás	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	SO ₂	Ar	N ₂ O
C ^a	$3,35 \times 10^{-4}$	0,781	0,209	4 a 20×10^{-8}	$1,1 \times 10^{-10}$	$9,3 \times 10^{-3}$	3×10^{-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 (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).

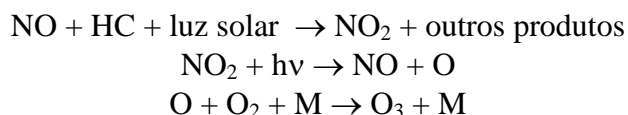
O fogo é amplamente utilizado em escala global para: a) desflorestamento; b) rotação de culturas; c) limpeza de galhos, ervas daninhas, e resíduos acumulados em áreas de pastagens e áreas onde foi efetuada uma colheita; d) regeneração de nutrientes em áreas colhidas e de pastagens; e) controle de combustível 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, 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 CO_2 emitido em relação ao carbono total existente na biomassa, sendo a unidade indicando a completa conversão de todo o carbono para CO_2 . 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. 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 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-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 predizer 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:

- Desenvolver um sistema nacional para amostragem de gases e uma metodologia de quantificação das concentrações das espécies químicas nas amostras;
- Estudar e quantificar as concentrações e as emissões das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de diferentes espécies de biomassa, principalmente da Floresta Amazônica, relacionando-os com as fases da combustão.

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.

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.

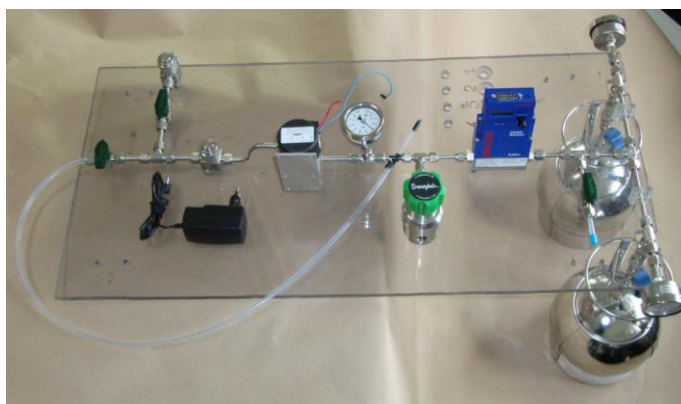


Figura 3 - Mesa de comando do sistema de amostragem de gases montada e fixada em placa de acrílico.

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 CO_2 , 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.

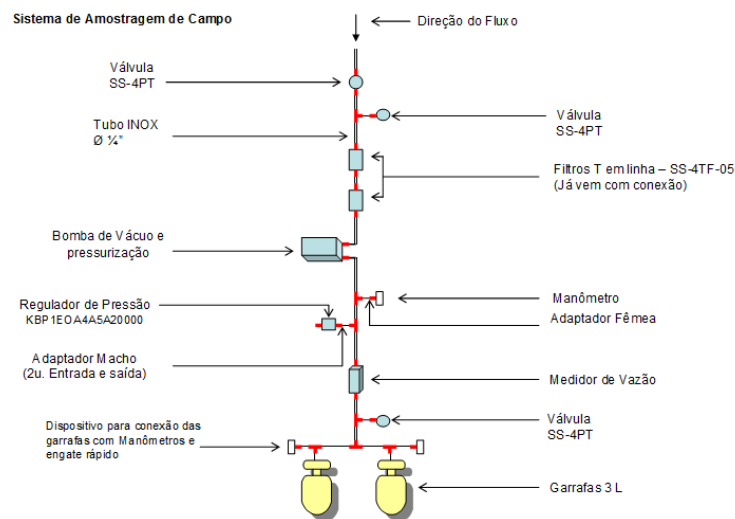


Figura 5 - Esquema da disposição dos componentes do sistema de amostragem de gases na mesa de comando.

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 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 feitos 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 a análise por cromatografia gasosa, no cromatógrafo apresentado na figura 6.

A técnica de cromatografia gasosa consiste em separar as espécies químicas da amostra a ser analisada em uma coluna cromatográfica empacotada (Haye Sep; 12 ft) e detectar as quantidades de cada uma delas. 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, uma válvula de agulha, para controlar a vazão de entrada da amostra no loop da válvula de injeção lateral do cromatógrafo.



Figura 6: Cromatógrafo Autosistem XL

A análise de gases por cromatografia consiste em identificar as espécies químicas e descobrir suas concentrações através de cálculos com as áreas obtidas nos resultados nesta análise. Para efetuar tais cálculos, é preciso obter a curva de calibração de cada espécie que irá analisar. Para isso, fazemos as análises de três padrões de concentrações conhecidas, certificados pela Air Liquide. Com as áreas de cada espécie obtidas nas análises dos padrões e as concentrações conhecidas de cada uma delas, podemos montar gráficos de área em função da concentração que chamamos de curvas de calibração. Com as áreas obtidas nas análises das amostras e essas curvas, pode-se determinar as concentrações de gases nas amostras analisadas.

Antes de iniciar a análise, é preciso aquecer a coluna num determinado tempo e temperatura 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 tão baixos (em nível de ppb), além de oferecer leituras com boa repetibilidade e precisão. Como o CO_2 e o CO são produtos de combustão, ou seja, não podem ser queimados, 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.

3.6 Processo de limpeza das garrafas

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.

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 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 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.



Figura 7 - garrafas (canister – 40 psi).

3.7 Cálculo do Fator de Emissão

Fator de Emissão é um parâmetro amplamente utilizado no ramo de pesquisa de combustão de biomassa e representa a quantidade de massa emitida de um gás quando é consumido um quilograma 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:

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

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 ($[X]$) pelo volume total de amostra gasosa que fluiu pela chaminé durante o tempo de experimento. Esse volume é indicado pelo termo $V_{\text{total - chaminé}}$ 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 $V_{\text{total - chaminé}}$ 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 °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 - $m_{\text{(combustão base seca)}}$, 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 da biomassa

A Caracterização da biomassa *Pinus elliotti*, representada na figura 8, foi realizada por análise imediata e elemental.



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.

As amostras utilizadas foram galhos, liteira e da casca dos galhos separadas no laboratório manualmente, triturado e peneirado em peneira com diâmetro de 1 mm. Utilizou-se cerca de 1,5 g de cada amostra para as análises de teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e teor de carbono fixo.

3.8.1.1 Teor de umidade

As amostras foram introduzidas em um forno Fanem Modelo 315SE (figura 9) a 110 °C até que a massa ficasse constante, obtendo-se a massa seca.



Figura 9 - forno (Fanem Modelo 315SE)

O teor de umidade foi obtido pela diferença entre os pesos da amostra, antes e logo após ser submetida à secagem, através da 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)

3.8.1.2 Teor de voláteis

Em seguida, a amostra seca, foi colocada em forno, com capacidade de aquecimento de até 1100 °C, aquecido até 850 °C por 7 (sete) min, em uma mufla Cobel Figura 10, em atmosfera inerte de N₂.



Figura 10- Mufla (Cobel)

Após este procedimento, a amostra foi colocada em um dessecador para resfriamento e pesagem. Após a extração dos voláteis, fica como resíduo o carbono fixo e as cinzas. O teor de voláteis é determinado pela expressão 3 :

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

Onde:

m₂= massa de amostra de biomassa seca (g)

m₃= massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis (g)

3.8.1.3 Teor de Cinzas

O material proveniente das etapas anteriores, já sem umidade e voláteis é colocado no forno a uma temperatura de 710 °C, por um período 1 (uma) h. Ao final, dentro do cadinho restam somente cinzas resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos. O teor de cinzas é calculado pela equação 4 a seguir:

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

(4)

Onde:

m₃= massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis (g)

m₄= massa da amostra de cinzas de biomassa (g)

3.8.1.4 Teor de Carbono Fixo

Após a determinação dos teores de umidade, de volátil e de cinzas da amostra, o teor de carbono fixo (Tcf) é determinado indiretamente pela diferença entre os valores do teor de voláteis (Tv) e teor de cinzas (Tcinzas), através da equação 5 a seguir:

$$T_{\text{cf}} = 100 - (T_{\text{v}} + T_{\text{cinzas}}).$$

(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.

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 11.



Figura 11 – Equipamento Perkin Elmer PE 2400 series II CNHS/O

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	Concentração(ppm)	CH ₄	Concentração(ppm)
Teste-1	153	Teste-1	13
Teste-2	136	Teste-2	14
Teste-3	141	Teste-3	14
Teste-4	124	Teste-4	11
CO ₂	Concentração(ppm)	C ₂ H ₄	Concentração(ppm)
Teste-1	4019	Teste-1	1,89
Teste-2	2354	Teste-2	2,06
Teste-3	4095	Teste-3	1,74
Teste-4	2612	Teste-4	2,01
C ₃ H ₆	Concentração(ppm)		
Teste-1	0,35		
Teste-2	0,44		
Teste-3	0,36		
Teste-4	0,33		

4.2 Fatores de emissão

Foram realizados 4 (quatro) experimentos em duplicata com amostras médias de 1,733 Kg, constituídas de aproximadamente 87,63% de galhos e 12,36% de liteira.

Os valores de concentração média (ppm) de CO₂, CO e NO_x foram obtidos através de diferentes meios, por analisadores específicos e por cromatografia gasosa. Na tabela 3 temos os dados referentes aos dois tipos de análises e a diferença entre eles.

Tabela 3- Concentração média (ppm), obtida através de diferente meios.

	A.E	C.G.	Diferença
CO ₂	3397,24	3020,21	377,03
CO	146,85	133,57	13,28
NO _x	2,89		

Podemos observar na tabela acima, que a diferença das medidas de concentração é bem pequena, sendo de aproximadamente 11% para CO₂ e de 9,04% para CO.

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.

Para maior confiabilidade nos dados obtidos, permitiu-se utilizar o mesmo número de background para os dois tipos de análise. Utilizando-se o background da cromatografia gasosa.

Na figura 12 são apresentados os dados normalizados obtidos pelos analisadores específicos do experimento 2, que durou cerca 21 minutos. Os cálculos dos fatores de emissão deste experimento por análise específica são apresentados na Tabela 4, os cálculos dos fatores de emissão deste experimento por cromatografia gasosa são apresentados na Tabela 5.

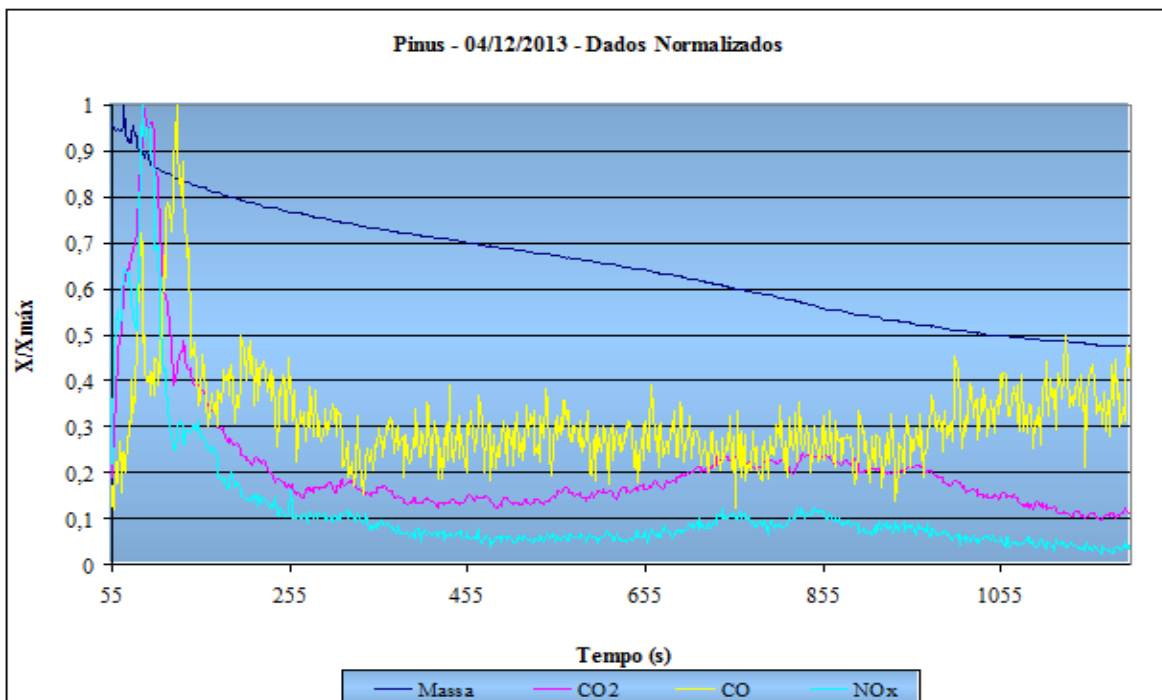


Figura 12- Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 2.

Tabela 4- Fatores de emissão obtidos por análise específica no experimento 2.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	137530,30	370,94	18,87	0,00
Concentração média (ppmv)	2834,22	117,60	2,15	0,00
Background (ppmv)	377,85	6,30	0,36	0,00
Concentração real (ppmv)	2456,37	111,30	1,78	0,00
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	4822,20	139,05	3,66	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1199216,71	34579,03	910,49	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1199,22	34,58	0,91	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1482,52	42,75	1,13	0,00
Água no ar (mg/m3)	1144,19	1144,19	1144,19	1144,19
Água nos compostos (mg/m3)	1,77	1,77	1,77	1,77
Concentração real (ppmv) de água no ar	1425,70	1425,70	1425,70	1425,70
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	2452,87	111,14	1,78	0,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	4815,33	138,85	3,66	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1197509,43	34529,80	909,19	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1197,51	34,53	0,91	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1480,41	42,69	1,12	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1454,25			

Tabela 5-Fatores de emissão obtidos por cromatografia gasosa no experimento 2.

Dados das emissões	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄
Emissão máxima (ppmv)	137530,30	370,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração média (ppmv)	2353,45	135,97	13,61	2,06	0,44	0,50	0,16
Background (ppmv)	377,85	6,30	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração real (ppmv)	1975,60	129,67	12,14	2,06	0,44	0,50	0,16
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	16,00	28,00	30,00	42,00	40,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	3878,38	161,99	8,66	2,58	0,59	0,95	0,28
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	901166,21	37640,19	2013,17	598,71	137,24	219,86	65,33
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	901,17	37,64	2,01	0,60	0,14	0,22	0,07
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1398,50	58,41	3,12	0,93	0,21	0,34	0,10
Água no ar (mg/m3)	1144,19	1144,19	995,69	995,69	995,69	995,69	995,69
Água nos compostos (mg/m3)	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
Concentração real (ppmv) de água no ar	1425,37	1425,37	1240,62	1240,62	1240,62	1240,62	1240,62
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	1972,78	129,49	12,12	2,06	0,44	0,50	0,16
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	3872,86	161,76	8,65	2,57	0,59	0,95	0,28
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	899883,54	37586,62	2010,67	597,97	137,07	219,59	65,24
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	899,88	37,59	2,01	0,60	0,14	0,22	0,07
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1396,51	58,33	3,12	0,93	0,21	0,34	0,10

Na figura 13 são apresentados os dados normalizados obtidos pelos analisadores específicos do experimento 3, que durou cerca 20 minutos. Os cálculos dos fatores de emissão deste experimento por análise específica são apresentados na Tabela 6, os cálculos dos fatores de emissão deste experimento por cromatografia gasosa são apresentados na Tabela 7.

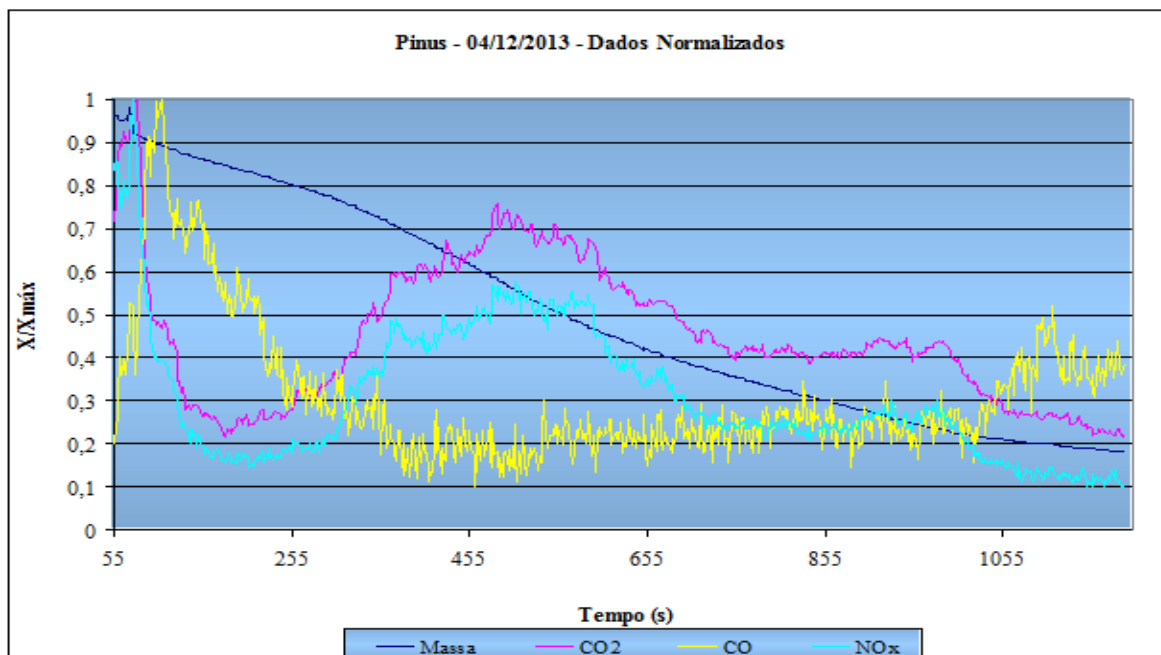


Figura 13- Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 3.

Tabela 6-Fatores de emissão obtidos por análise específica no experimento 3.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	100052,20	512,19	13,48	0,00
Concentração média (ppmv)	4439,36	158,21	4,12	0,00
Background (ppmv)	377,85	6,30	-0,05	0,00
Concentração real (ppmv)	4061,51	151,91	4,17	0,00
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³)	7973,33	189,78	8,57	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1933558,28	46021,23	2077,83	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1933,56	46,02	2,08	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1526,24	36,33	1,64	0,00
Água no ar (mg/m ³)	1148,55	1148,55	1148,55	1148,55
Água nos compostos (mg/m ³)	2,84	2,84	2,84	2,84
Concentração real (ppmv) de água no ar	1432,46	1432,46	1432,46	1432,46
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	4055,70	151,69	4,17	0,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³) Cor.	7961,92	189,50	8,56	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1930792,51	45955,40	2074,86	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1930,79	45,96	2,07	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1524,06	36,27	1,64	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1497,90			

Tabela 7- Fatores de emissão obtidos por cromatografia gasosa no experimento 3.

Dados das emissões	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄
Emissão máxima (ppmv)	100052,20	512,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração média (ppmv)	4095,03	140,65	13,54	1,74	0,36	0,43	0,15
Background (ppmv)	377,85	6,30	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração real (ppmv)	3717,18	134,35	12,07	1,74	0,36	0,43	0,15
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	16,00	28,00	30,00	42,00	40,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³)	7297,35	167,84	8,62	2,18	0,49	0,81	0,26
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1692659,70	38931,80	1998,53	505,50	113,12	186,90	60,94
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1692,66	38,93	2,00	0,51	0,11	0,19	0,06
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1353,92	31,14	1,60	0,40	0,09	0,15	0,05
Água no ar (mg/m ³)	1148,55	1148,55	995,69	995,69	995,69	995,69	995,69
Água nos compostos (mg/m ³)	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93
Concentração real (ppmv) de água no ar	1432,57	1432,57	1242,39	1242,39	1242,39	1242,39	1242,39
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	3711,86	134,16	12,05	1,74	0,36	0,43	0,15
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³) Cor.	7286,91	167,60	8,61	2,18	0,49	0,80	0,26
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1690238,32	38876,11	1996,05	504,87	112,98	186,67	60,87
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1690,24	38,88	2,00	0,50	0,11	0,19	0,06
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1351,98	31,10	1,60	0,40	0,09	0,15	0,05

Na figura 14 são apresentados os dados normalizados obtidos pelos analisadores específicos do experimento 4, que durou cerca 20 minutos. Os cálculos dos fatores de emissão deste experimento por análise específica são apresentados na Tabela 8, os cálculos dos fatores de emissão deste experimento por cromatografia gasosa são apresentados Tabela 9.

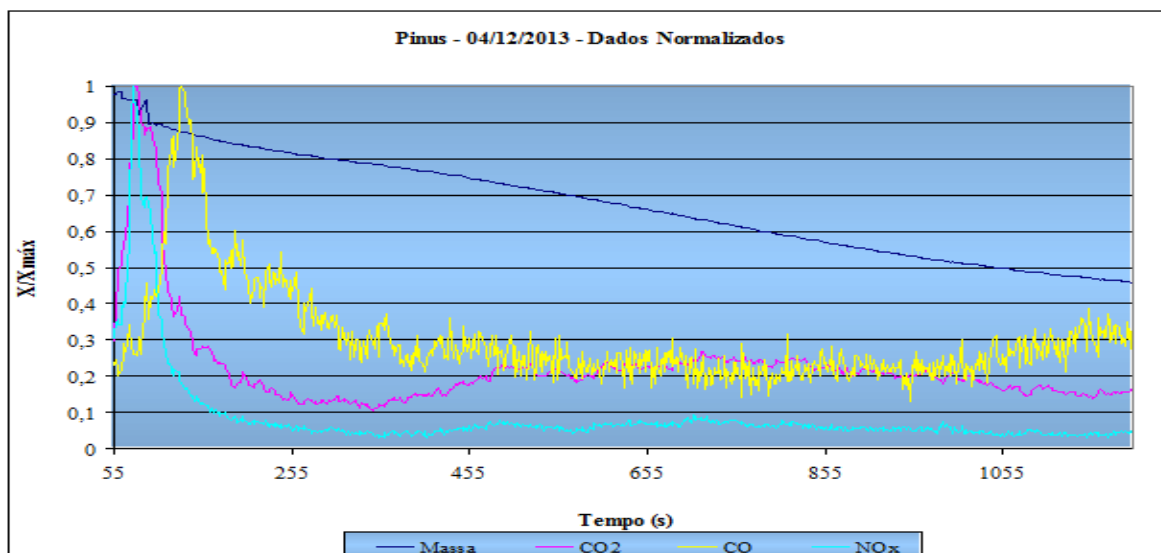


Figura 14- Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento 4.

Tabela 8- Fatores de emissão obtidos por análise específica no experimento 4.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	130839,60	548,07	27,57	0,00
Concentração média (ppmv)	2918,14	164,74	2,41	0,00
Background (ppmv)	377,85	6,30	0,03	0,00
Concentração real (ppmv)	2540,29	158,44	2,39	0,00
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	4986,96	197,93	4,90	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1166545,73	46300,02	1146,57	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1166,55	46,30	1,15	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1360,51	54,00	1,34	0,00
Água no ar (mg/m3)	1076,82	1076,82	1076,82	1076,82
Água nos compostos (mg/m3)	1,99	1,99	1,99	1,99
Concentração real (ppmv) de água no ar	1342,16	1342,16	1342,16	1342,16
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	2536,89	158,23	2,39	0,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	4980,27	197,67	4,89	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1164982,13	46237,96	1145,03	0,00
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1164,98	46,24	1,15	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1358,69	53,93	1,34	0,00
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1332,53			

Tabela 9- Fatores de emissão obtidos por cromatografia gasosa no experimento 4.

Dados das emissões	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄
Emissão máxima (ppmv)	130839,60	548,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração média (ppmv)	2612,15	124,09	10,49	2,02	0,33	0,45	0,13
Background (ppmv)	377,85	6,30	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração real (ppmv)	2234,30	117,79	9,02	2,02	0,33	0,45	0,13
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	16,00	28,00	30,00	42,00	40,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	4386,25	147,15	6,44	2,52	0,44	0,84	0,22
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	953691,74	31994,03	1400,04	548,48	96,49	182,33	48,62
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	953,69	31,99	1,40	0,55	0,10	0,18	0,05
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1198,69	40,21	1,76	0,69	0,12	0,23	0,06
Água no ar (mg/m3)	1076,82	1076,82	995,69	995,69	995,69	995,69	995,69
Água nos compostos (mg/m3)	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
Concentração real (ppmv) de água no ar	1342,16	1342,16	1241,22	1241,22	1241,22	1241,22	1241,22
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	2231,31	117,63	9,01	2,02	0,33	0,45	0,13
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	4380,37	146,95	6,43	2,52	0,44	0,84	0,22
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	952413,45	31951,15	1398,31	547,80	96,37	182,11	48,56
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	952,41	31,95	1,40	0,55	0,10	0,18	0,05
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1197,08	40,16	1,76	0,69	0,12	0,23	0,06

4.3 Análise elementar e imediata

Os teores médios de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, obtidos a partir da análise imediata, realizada em triplicata, de amostras de biomassa, são apresentados na Tabela 10. Para essa análise a biomassa foi dividida em três partes: tronco, casca e liteira.

Tabela 10 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas.

	Tronco	Casca	Liteira
Umidade %	10,04	13,49	9,49
Voláteis %	88,55	67,62	79,45
Cinzas %	0,03	5,2	10,88
Carbono %	11,4	13,49	9,65

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 triplicata da biomassa *Pinus elliotti* são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Valores obtidos por análise de CHNS.

Biomassa	Peso	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
Tronco	2,68	57,28	7,42	0,15	0,83
Casca	2,22	74,16	7,56	1,16	0,86
Liteira	2,2	50,98	6,22	0,67	0,73

4.4 Análise de Poder calorífico

Foi realizada, em duplicata, a análise de poder calorífico, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 12.

Tabela 12- valores obtidos pela análise de poder calorífico.

	Massa (g)	Poder Calorífico (J/g)
TRONCO	0,2298	19.548
TRONCO 2	0,1872	20,896
CASCA	0,2431	20.495
CASCA 2	0,2143	20,129
LITEIRA	0,2043	20,080
LITEIRA 2	0,1512	20,738

5 CONCLUSÕES

Comparando os valores obtidos em experimentos do cromatógrafo e de analisadores, o resultado médio do fator de emissão de CO₂ por analisador foi de 1.409 g/Kg e por cromatografia foi de 1.315 g/Kg; o resultado médio do F.E de CO por analisador foi de 44,2 g/Kg e por cromatografia foi de 43,2 g/Kg. Estando todos os valores próximos aos encontrados na literatura.

Os dados dos experimentos com a biomassa mostraram no início uma emissão mais acentuada de CO, 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. Finalmente, à medida que as chamas vão se extinguindo, a concentração de CO aumenta novamente, caracterizando a fase de incandescência (*smoldering*).

Também é possível observar nos gráficos, que nos primeiros segundos de queima, a perda de biomassa é mais rápida do que no decorrer do experimento.

A análise imediata dos teores médios de: umidade 11%, voláteis 78,54%, cinzas 5,37% e carbono fixo 11,51% foram condizentes com a literatura.

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 da Floresta Amazônica possibilitando gerar uma base de dados sobre as emissões de gases na combustão para toda a floresta.

6. Referência 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.; KULBUSCH, 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