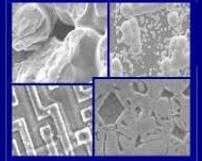




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **ESTUDO DE MÉTODOS DE COLETA E ANÁLISE DE METANO EM GÁS DE MINA DE CARVÃO SUBTERRÂNEA**

**SILVIA FERNANDA RODRIGUES VIÉGAS KUCKARTZ**  
BACHAREL E LICENCIADA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

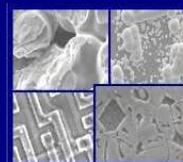
**Junho, 2014**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **ESTUDO DE MÉTODOS DE COLETA E ANÁLISE DE METANO EM GÁS DE MINA DE CARVÃO SUBTERRÂNEA**

**SILVIA FERNANDA RODRIGUES VIÉGAS KUCKARTZ**  
BACHAREL E LICENCIADA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES  
CO-ORIENTADORA: DR(A). LUCIANE GARAVAGLIA

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto: Captação e utilização do metano presente no ar de minas de carvão, com benefícios para a segurança da mineração e para redução de gases de efeito estufa.*

**Porto Alegre  
JUNHO, 2014**



## ESTUDO DE MÉTODOS DE COLETA E ANÁLISE DE METANO EM GÁS DE MINA DE CARVÃO SUBTERRÂNEA

**CANDIDATA: SILVIA FERNANDA RODRIGUES VIEGAS KUCKARTZ**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR

DRA. LUCIANE GARAVAGLIA - CO-ORIENTADORA

### BANCA EXAMINADORA

DRA. ROSANGELA DA SILVA - DA FACULDADE DE QUÍMICA - PUCRS

DRA. MARLISE ARAÚJO DOS SANTOS - DO PPGE/FENG - PUCRS

DRA. BERENICE A. DEDAVID - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

“Aprenda como se você fosse viver para sempre.

Viva como se você fosse morrer amanhã.”

(Mahatma Gandhi)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha família pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis, em especial ao meu esposo e filho, pelo carinho, paciência e compreensão durante estes últimos meses.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador o Professor Doutor Marçal José Rodrigues e a minha co-orientadora Professora Doutora Luciane Garavaglia que me incentivaram a abordar o tema de minha pesquisa e me orientaram com paciência, dedicação e conhecimento.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudo, a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa.

A SACT (Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina) pelo suporte dado durante as coletas nas minas de carvão, através de contatos com as empresas, transporte e coleta de amostras. Agradeço em especial a Doutora Luciane Garavaglia e a senhorita Renata Scheffer Cardoso.

Ao Instituto de Toxicologia e Farmacologia da PUCRS, INTOX, pela doação dos primeiros tubos Vacutainers®.

Aos amigos e colegas de laboratório, pelo companheirismo e auxílio em momentos de dificuldades, em especial as bolsistas de iniciação científica Amanda Schreiber e Naiana Almeida Hoff.

Agradeço de forma especial, a Professora Doutora Rosângela Silva que contribuiu muito na minha formação neste período, sempre dedicada, paciente e prestativa.

Aos meus familiares, especialmente aos meus pais que sempre me apoiaram, e aos amigos pelo constante apoio e incentivo.

Por fim, agradeço a Deus por me iluminar nos momentos mais difíceis, dando-me paciência e coragem de seguir em frente.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>11</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Carvão .....</b>	<b>20</b>
3.1.1. Carvão fóssil no mundo .....	23
<b>3.2. Metano.....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Fontes de metano .....	28
3.2.2. Recuperação e uso do metano em de minas de carvão .....	29
3.2.3 Métodos analíticos para identificação de metano .....	33
<b>3.2.3.1 Cromatografia Gasosa .....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. Dióxido de carbono.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4. Coletores de gases usuais .....</b>	<b>37</b>
3.4.1. Tedlar.....	37
3.4.2. Exetainers .....	38
3.4.3. Canisters.....	40
3.4.4. Microseringas.....	41
3.4.5. Vacutainers® .....	42
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1. Testes com vacutainers® .....</b>	<b>46</b>
4.1.1. Testes de vácuo de fábrica .....	46
4.1.2. Teste de vácuo realizado em laboratório .....	46
4.1.3. Testes de eficiência de armazenamento de amostras gasosas em vacutainers® .....	47

4.1.4. Testes de reutilização dos Vacutainers® .....	47
<b>4.2. Coleta e Preparo das Amostras .....</b>	<b>48</b>
4.2.1. Otimização da coleta de gases de emanção do solo .....	48
4.2.2. Coletas de gases de emanção de pilhas de rejeitos .....	50
4.2.3. Coletas de gases em mina subterrânea.....	51
<b>4.3. Análise Cromatográfica .....</b>	<b>53</b>
<b>4.4. Análises Complementares.....</b>	<b>55</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1 Métodos Cromatográficos .....</b>	<b>57</b>
5.1.1. Curvas de calibração .....	57
<b>5.2. Avaliação da reutilização dos Vacutainers® .....</b>	<b>64</b>
<b>5.3. Avaliação da eficiência da amostragem de gases utilizando Vacutainers® .....</b>	<b>64</b>
<b>5.4. Ensaio preliminares do sistema acumulador de gases .....</b>	<b>66</b>
5.4.1. Acúmulo de gases emitidos do solo do jardim da PUCRS.....	66
5.4.2. Acúmulo de gases emitidos em pilha de rejeitos e mata ciliar .....	67
<b>5.5. Análises comparativas dos coletores com amostras reais de uma mina de carvão subterrânea .....</b>	<b>68</b>
<b>5.6. Análises das concentrações de metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono em Mina de Carvão.....</b>	<b>71</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>
<b>8. APÊNDICES.....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos tipos de carvão no mundo e seus usos. ....	21
Figura 2 - Efeito da pressão relacionada aos limites de explosividade do CH <sub>4</sub> .....	26
Figura 3 - Emissões Fugitivas de Metano pela Mineração e Pós-mineração do Carvão Fóssil no Sul do Brasil .....	28
Figura 4 - Diferentes tipos de projetos de utilização do metano proveniente de minas de carvão no mundo.....	31
Figura 5 - Sacos de coleta tipo Tedlar®.....	38
Figura 6 - Coletor de gases do tipo Exetainer®. ....	39
Figura 7 - Foto do sistema de evacuação dos Exetainers utilizados por Owens (2008).....	40
Figura 8 - Coletores de gases do tipo Canister. ....	41
Figura 9 - Microseringas utilizadas para coleta e injeção de amostras gasosas. ....	41
Figura 10 - Tubo de coleta Vacutainer®. ....	43
Figura 11 - Linha de vácuo utilizada para evacuar os frascos de coleta. ....	45
Figura 12 - Esquema de evacuação dos tubos de coleta.....	45
Figura 13 - Câmara de coleta equipada com sensores de pressão, temperatura e umidade.....	49
Figura 14 - Campânula projetada para o acúmulo de gases emanados do solo.....	51
Figura 15 - Sistema de coleta: Vacutainer®, canhão e agulha de duas pontas. ....	52
Figura 16 - Esquema da mina subterrânea utilizada para coletar as amostras.....	53
Figura 17 - Estação metereológica Nexus TFA.....	56

Figura 19 - Curva de calibração Padrão C, para análise de baixas concentrações – GC FID metanador.....57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reservas e Produção mundial de carvão fóssil dos principais países produtores e do Brasil em 2010 .....	24
Tabela 2 - Metano emitido por minas de carvão no mundo em 2005.....	27
Tabela 3 - Número de minas e a quantidade estimada de metano liberado em 2006 em minas americanas. ....	32
Tabela 4 - Condições utilizadas na cromatografia gasosa .....	54
Tabela 5 - Composição dos padrões utilizados para fazer as curvas de calibração .	54
Tabela 6 - Tabela comparativa da permanência de vácuo em tubos Vacutainers® ..	64
Tabela 7 - Armazenamento e acúmulo de CO <sub>2</sub> em Vacutainers® .....	65
Tabela 8 - Valores de CO <sub>2</sub> acumulado na campânula instalada no pátio do prédio 12B, da Faculdade de Química da PUCRS.....	67
Tabela 9 - Tabela comparativa de diferentes tipos de coletores e concentrações encontradas em uma mina subterrânea (médias, n = 3) .....	69
Tabela 10 - Teste t para comparar os coletores Tedlars® e Vacutainers® .....	70
Tabela 11 - Tabela comparativa de eficiência para Vacutainers® .....	71
Tabela 12 - Dados de concentração de metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono no ar de mina de carvão, coletado em diferentes pontos na Mina A.....	72

## LISTA DE SÍMBOLOS

ABARES	Departamento de Agricultura e Recursos Econômicos e Científicos (do inglês <i>Australian Bureau of Agricultural and Resource Economics and Sciences</i> )
ABCM	Associação Brasileira de Carvão Mineral
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i> )
Bcm	Bilhões de metros cúbicos (do inglês, <i>Billion Cubic Meters</i> )
BP	<i>British Petroleum</i>
BEN	Balanço de Energético Nacional
CBM	Metano nas camadas de carvão (do inglês, <i>Coal Bed Methane</i> )
CMM	Metano das minas de carvão (do inglês, <i>Coal Mine Methane</i> )
CFCs	Clorofluorcarbonos
DNPM	Departamento nacional de Produção Mineral
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>Environmental Protection Agency</i> )
eV	Eletron volt
FID	Detector de ionização de chama (do inglês <i>Flame Ionization Detector</i> )
GEE	Gases de efeito estufa
HFCs	Hidrofluorcarbonetos
INTOX	Instituto de Toxicologia e Farmacologia
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (do inglês <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
LHDs	Máquina de carregamento e transporte (do inglês <i>Load Haul Dumper</i> )
mmcf/d	Milhões de metros cúbicos por dia (do inglês <i>Million Cubic Feet per Day</i> )
MMTCO <sub>2</sub> e	Milhões de toneladas de CO <sub>2</sub> equivalente (do inglês, <i>Million Metric Tonnes CO<sub>2</sub> equivalent</i> )
PVC	Policloreto de vinila
SF <sub>6</sub>	Hexafluoreto de enxofre
t	Toneladas
TCD	Detector de condutividade térmica (do inglês <i>Thermal Conductivity Detector</i> )

WCI Instituto Mundial de Carvão (do inglês, *World Coal Institute*)  
WEC Conselho Mundial de Energia (do inglês, *World Energy Council*)

## RESUMO

KUCKARTZ, Silvia Fernanda Rodrigues Viégas. **ESTUDO DE MÉTODOS DE COLETA E ANÁLISE DE METANO EM GÁS DE MINA DE CARVÃO SUBTERRÂNEA**. Porto Alegre. 2014. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Com baixo custo e ainda abundante, o carvão fóssil continua sendo uma fonte de energia utilizada mundialmente. Os gases emitidos durante a extração de carvão, geralmente, consistem em misturas de metano, dióxido de carbono, nitrogênio e outros hidrocarbonetos. Todavia, o metano é o mais emitido em proporção. A utilização de gás natural como combustível é vantajosa do um ponto de vista ambiental e tornou-se economicamente atraente. A coleta de amostras gasosas é um problema ainda enfrentado em estudos relacionados ao gás de minas de carvão. Alguns produtos já conhecidos como os sacos de amostragem Tedlar<sup>®</sup>, por exemplo, são eficientes, mas apresentam alguns inconvenientes. Neste trabalho foi testado um meio alternativo para coletar amostras gasosas, os Vacutainers<sup>®</sup>. Para identificação e quantificação dos gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO) foram realizadas análises de cromatografia gasosa, com detector de ionização em chama. Amostras gasosas do ar de minas subterrâneas e pilhas de rejeitos de carvão, além de misturas padrões, foram analisadas após diferentes períodos de estocagem utilizando frascos coletores do tipo Vacutainer<sup>®</sup>. Estes coletores quando comparados aos Tedlars<sup>®</sup> não se mostraram eficientes para a quantificação de amostras reais contendo CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. No entanto, aceitando um percentual de erro de 5 %, se mostrou eficaz para o CO encontrado em amostras reais. Os resultados referentes à concentração de CH<sub>4</sub> em mina de carvão mostraram uma concentração variando de 117 ppm até 1,8 %, indicando um potencial de recuperação e utilização deste gás como fonte de energia. Por outro lado alerta a para a necessidade de monitoramento periódico, visando garantir a segurança na mina.

Palavras-chaves: carvão, metano, dióxido de carbono.

## ABSTRACT

KUCKARTZ, Silvia Fernanda Rodrigues Viégas. METHODS OF THE SAMPLING AND ANALYSIS OF METHANE IN UNDERGROUND COAL MINE. Porto Alegre. 2014. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

With low cost and still abundant, fossil coal remains a source of energy used worldwide. The gases emitted during the extraction of coal, generally consist of mixtures of methane, carbon dioxide, nitrogen dioxide and other hydrocarbons. However, methane is the most emitted in proportion. The use of natural gas as fuel is advantageous from an environmental point of view and has become economically attractive. The collection of gas samples is still a problem faced in related coal mine gas studies. Some products known as Tedlar<sup>®</sup> sampling bags for example, are efficient but, they have some drawbacks. In this work we tested an alternative means to collect gaseous samples, Vacutainers<sup>®</sup>. For identification and quantification of gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and CO), analyses of gas chromatography with flame ionization detector were performed. Gaseous samples from the air of underground mines and waste piles of coal, in addition to standard mixtures, were analyzed after different periods of storage using Vacutainer<sup>®</sup> container type collectors. These collectors compared to Tedlars<sup>®</sup> were not efficient for the quantification of real samples containing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. However, when accepting a 5 % error, it was effective for CO found in real samples. Results related to the concentration of CH<sub>4</sub> in coal mine showed a concentration ranging from 117 ppm to 1,8 %, indicating a potential recovery and use of this gas as an energy source. On the other hand, alert to the need of periodic monitoring in order to ensure safety in the mine.

Keywords: coal, methane, carbon dioxide.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma grande preocupação com o aquecimento global. O principal responsável por este problema, segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2011) é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Sabe-se que não somente o  $\text{CO}_2$ , mas outros gases também contribuem com o aquecimento global. O metano ( $\text{CH}_4$ ), por exemplo, permanece na atmosfera por 9 a 15 anos, sendo 23 vezes mais eficaz na retenção do calor na atmosfera do que o gás carbônico. Além do metano e do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), outros gases, como: óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), clorofluorcarbonetos (CFCs), hidrofluorcarbonetos (HFCs) e hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) também são responsáveis pelo aquecimento global (EPA, 2012). O vapor d'água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) é o gás de efeito estufa mais abundante. Entretanto, ele não contribui para o aumento desse efeito. Isso porque, embora suas moléculas tenham um alto poder de refletir as ondas longas (a causa do efeito estufa), a quantidade desse vapor na atmosfera se mantém constante. Até mesmo quando a temperatura aumenta, o equilíbrio desses vapores é mantido em um controle natural dos processos de condensação e evaporação (SILVA e PAULA, 2009). Diante disso, na prática, não há interferência desse fator no incremento da retenção do calor. Além do mais, não há impacto humano direto nos níveis de vapor d'água.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), em 2005 a utilização do carvão gerou 10 bilhões de toneladas  $\text{CO}_2$ , o petróleo gerou 10,716 bilhões de toneladas  $\text{CO}_2$ . Porém, o carvão forneceu apenas 24,3% da energia primária mundial, ante 35% da energia gerada pelo petróleo. É importante ressaltar que, segundo o IEA, o consumo mundial de carvão poderá aumentar 70% até 2030 (IEA, 2011).

Hoje, a China é o maior produtor de carvão no mundo, com cerca de 3.470 milhões de t/ano (WCA, 2011), seguida dos Estados Unidos, Índia e Austrália. Em

2011, a demanda de carvão na Ásia aumentou 8,6% (BP, 2011). De acordo com a IEA, a demanda de carvão continuará crescendo até 2016, mas o ritmo de crescimento será lento. A demanda global está projetada para um aumento de 2,8% por ano até 2016, com a liderança de China. No Brasil, o carvão participa com um pouco mais de 5% na matriz energética e com apenas 1,3% na matriz elétrica. O carvão brasileiro é considerado de baixa qualidade, com alto teor de cinzas e consequente baixo conteúdo de carbono (GOLDEMBERG; LUCON, 2007). Mesmo assim, a participação do carvão na matriz brasileira prevista para 2030 é de cerca de 7% (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

Durante a mineração e beneficiamento de carvão alguns gases são liberados para a atmosfera, sendo o metano o principal deles. Por ser o constituinte principal do gás natural é uma fonte de energia bastante importante. Nos Estados Unidos, um dos principais produtores de carvão, o metano é queimado ao invés de ser liberado à atmosfera, como uma forma de reduzir as suas emissões que são de grande potencial de aquecimento global. Outra alternativa, bastante utilizada e em constante desenvolvimento, é a recuperação e a utilização deste gás como fonte energética.

Nas pilhas de minério e nos rejeitos das minas de carvão, frequentemente expostos às condições ambientais sem qualquer tipo de proteção, também pode haver a liberação de gás metano. Outro problema ambiental está relacionado ao contato da água e do oxigênio com os rejeitos de mineração. Esse processo gera um efluente ácido, contendo metais tóxicos, que percola pelo rejeito, podendo contaminar as águas superficiais e até mesmo os aquíferos subterrâneos. Alguns projetos têm sido feitos para tentar amenizar estes prejuízos ambientais relacionados à contaminação da água, no entanto, pouco foi realizado com relação à emissão de gás metano a partir destas pilhas e depósitos de rejeitos.

No Brasil, praticamente não existem estudos sobre a liberação de gás metano nos processos de mineração de carvão. A falta de incentivos a pesquisa, bem como as dificuldades de coleta deste gás, são fatores que colaboram com a falta de informações deste assunto que, mundialmente, é muito discutido. Dentre os raros trabalhos encontrados nesta área, destaca-se o grupo de pesquisa do Laboratório

de Química Analítica Ambiental da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Neste trabalho foram realizados testes e análises de gases do ar atmosférico, bem como metano e dióxido de carbono de minas de carvão, utilizando amostradores alternativos para coleta e armazenamento de gases. Estes foram posteriormente analisados por cromatografia gasosa, com detector de ionização em chama.

## **2. OBJETIVOS**

Coletar e analisar os gases metano, monóxido e dióxido de carbono, contido no ar ambiente de mina subterrânea de carvão.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Verificar o uso de Vacutainers<sup>®</sup> como coletores de gás, e compará-los com métodos validados.

Implementar e adequar métodos analíticos de análise de hidrocarbonetos leves, CO e CO<sub>2</sub> por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.

Testar os métodos de coleta e análise em sistemas de emanção de solos e pilhas de rejeitos de carvão.

Determinar a composição do gás de uma mina de carvão subterrânea.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No último século o mundo testemunhou um rápido desenvolvimento tecnológico em praticamente todos os aspectos da vida humana. Tal desenvolvimento não teria sido possível sem o uso da energia. O aumento da demanda por serviços levou à descoberta de novas fontes energéticas e ao desenvolvimento de novas tecnologias nessa área. Mesmo com as novas descobertas em relação à produção de energia, o carvão vem desempenhando um papel vital e, principalmente, apresentando bons níveis de confiabilidade no fornecimento e, também, boa estabilidade no preço que, em termos de suprimento de combustíveis, é fundamental para a prosperidade da economia mundial.

A indústria carbonífera e pesquisadores ligados à exploração do carvão têm dedicado tempo e recursos financeiros para melhorar o aproveitamento do gás metano e, conseqüentemente, evitar sua emissão à atmosfera. Fatores econômicos, ambientais e de segurança, são os principais motivos para tal investimento.

Países como os Estados Unidos, a Austrália, o Canadá e a China, além de grandes produtores de carvão, já possuem técnicas avançadas de recuperação e utilização do gás metano. O Brasil, no entanto, ainda encontra-se atrasado em relação a estas tecnologias.

Com o constante crescimento populacional e conseqüente consumo de energia, o carvão tende a aumentar sua participação na matriz energética do país. Dessa forma, será necessário um cuidado maior em relação ao metano, que ainda hoje é em grande parte liberado para a atmosfera.

### 3.1. Carvão

O carvão fóssil pode ser definido, sucintamente, como sendo uma rocha sedimentar combustível, que teve sua origem, através do acúmulo de detritos orgânicos e inorgânicos, que sofreram soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas (HANDBOOK, 2003). Fatores como: a pressão, a temperatura, a tectônica e o seu tempo de atuação, determinaram o processo de carbonificação gradativo da matéria vegetal original, que sofreu modificações significativas, como a perda de oxigênio (O<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) e o enriquecimento em carbono (STACH, 1975).

Segundo Muller *et al.* (1987), esse combustível fóssil é classificado, de acordo com a sua qualidade, em: turfa, de baixo conteúdo carbonífero, que constitui um dos primeiros estágios de formação/maturação do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; linhito, que apresenta teor de carbono que varia entre 60 e 75%; carvão betuminoso, mais utilizado como combustível, que contém entre 75 e 85% de carbono; e antracito, que apresenta um conteúdo de carbono superior a 90%.

Conforme Rigotti (2002), na transformação do lignito em carvão fóssil ocorre um aumento do teor de carbono fixo, redução dos teores de oxigênio e hidrogênio, diminuição da percentagem de matéria volátil e aumento do poder calorífico em função da elevação do carbono e das reações dominantes que são de natureza química. De acordo com a ASTM, D388 -12, a geração de gás no carvão corresponde ao *rank* betuminoso médio volátil. Já, o antracito caracteriza-se, do ponto de vista químico, pela redução de materiais voláteis e pela diminuição do teor de hidrogênio, com a correspondente liberação de metano, compactando ainda mais a estrutura que neste estágio é ordenada. (CARPENTER, 1988; RIGOTTI, 2002).

O grau de carbonização ou *rank* é a alteração da matéria orgânica a partir da turfa até a formação do antracito. O *rank* tem uma influência importante sobre as propriedades físicas e químicas dos carvões (CARPENTER, 1988; GOMES *et al.*, 1998; GUPTA, 2007). Carvões de baixo *rank*, como o linhito e o carvão sub-betuminoso, são caracterizados por altos níveis de umidade e baixos teores de carbono e possuem, portanto, um baixo valor energético. Carvões de alto *rank*,

geralmente mais compactos, contêm mais carbono, têm menores teores de umidade, por isso podem produzir mais energia. O antracito está na parte superior da escala de classificação, possui um teor elevado de carbono e um menor conteúdo de umidade, sendo mais eficiente na produção de energia (HÖÖK; ALEKLETT, 2009). Na Figura 1, observa-se a distribuição percentual das reservas mundiais destes diferentes tipos de carvão.

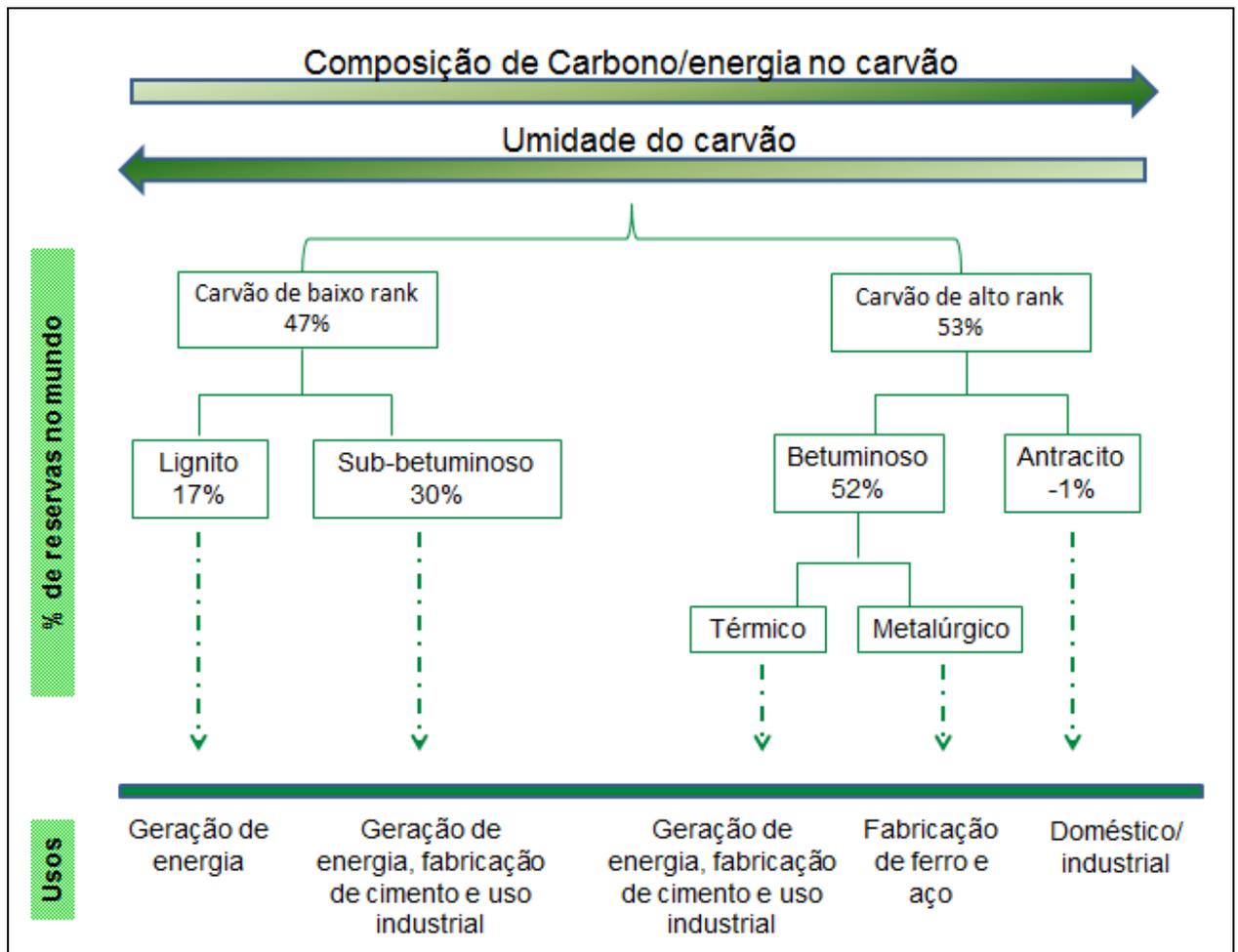


Figura 1 - Distribuição dos tipos de carvão no mundo e seus usos.

Fonte: WCI (2009).

A conversão de turfa para carvão betuminoso é o resultado dos efeitos cumulativos de temperatura e pressão no decorrer do tempo geológico.

Durante o processo de carbonização, ocorre à diminuição do oxigênio e do hidrogênio, bem como o aumento de carbono. Essas alterações químicas são acompanhadas por reduções de matéria volátil e, conseqüentemente, pelo aumento

do poder calorífico. Estes últimos são os principais critérios usados para a classificação internacional comercial do carvão.

Carvões têm características petrográficas (características estruturais e mineralógicas), químicas e físicas diferentes. O comportamento de um carvão em uma caldeira durante o processo de combustão é fortemente influenciado pelo *rank* e pelo tipo de matéria mineral e outras impurezas associadas. As propriedades do carvão podem afetar a eficiência, a confiabilidade e a disponibilidade da caldeira e das unidades de controle de emissões, que afetam a economia, bem como as operações de curto e de longo prazo da planta (NALBANDIAN, 2011).

Algumas características físicas do carvão como a densidade, a porosidade e a área superficial dos constituintes, são muito importantes para detectar a quantidade de metano presente, pois quanto mais poroso for o carvão, mais gás metano ele deverá conter (GUPTA, 2007).

Apesar de ser um combustível potencialmente poluente, o carvão deve continuar desempenhando um importante papel como fonte de energia no cenário mundial, devido à disponibilidade de enormes reservas que estão geograficamente espalhadas no mundo e ao desenvolvimento de tecnologias limpas de carvão (*Clean Coal Technologies*). Assim, o carvão possui um grande potencial para contribuir, principalmente em países em desenvolvimento que dispõem desta riqueza, para a redução dos níveis de pobreza, industrialização e a melhoria da qualidade de vida. Além de sua disponibilidade, o carvão pode ser facilmente estocado nas proximidades dos centros consumidores, evitando grandes custos de transporte. Outra vantagem importante deste combustível é de não depender de condições climáticas, como é o caso da energia eólica e hidrelétrica. É importante salientar que o investimento para a extração do carvão é cerca de 5 vezes inferior ao investimento necessário à extração do gás natural, e cerca de 4 vezes inferior ao investimento para a extração do petróleo (ANEEL, 2005).

### 3.1.1. Carvão fóssil no mundo

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE, 2012), aproximadamente 40% das necessidades mundiais de eletricidade foram fornecidas pelo carvão. O carvão é a segunda fonte de energia primária, perdendo apenas para o petróleo. Mais de 20 países do mundo já atingiram a capacidade máxima de sua produção de carvão, tais como o Japão, o Reino Unido e a Alemanha. A China, que abriga a terceira maior reserva de carvão do mundo, é o maior produtor mundial de carvão e de consumo. No entanto, a produção de carvão da China ainda não atingiu seu pico (LIN e LIU, 2010). Este país tem tido um crescimento surpreendente nos últimos anos, atingindo 3.050 milhões de toneladas em 2009 e já responde por 44% da produção mundial (RUTLEDGE, 2011).

A Austrália tem sido exportador mundial de carvão, uma vez que ultrapassou os Estados Unidos em 1984 (ABARE, 2008). A produção atingiu 414 milhões de toneladas em 2009, incluindo 5 milhões de toneladas para a Nova Zelândia. A estimativa atual de produção, a longo prazo, é de 50 Gt (giga toneladas,  $10^9$  t) (RUTLEDGE, 2011). Já, os Estados Unidos têm uma vasta oferta de carvão, com quase 30% das reservas mundiais, atualmente é o segundo maior produtor mundial de carvão e produz duas vezes mais que a Índia, terceira colocada no ranque mundial (BP, 2010) (Tabela 1).

Para o Brasil, os dados de 2010, do Balanço Energético Nacional (BEN, 2011), indicaram a matriz energética formada por apenas 5,1% de carvão fóssil. Mesmo com pequena participação na matriz energética, em 2010, houve um aumento da produção brasileira de carvão fóssil de 8,4%, chegando aos 6,31 Mt (mega toneladas,  $10^6$  t), quando comparados com o resultado obtido em 2009 que era de 5,82 Mt. O fator estimulante para esse resultado foi o avanço na demanda por energia elétrica de cerca dos 9,4%, devido ao crescimento da atividade econômica no país em relação ao ano de 2009 (BEN, 2011).

**Tabela 1 - Reservas e Produção mundial de carvão fóssil dos principais países produtores e do Brasil em 2010**

<b>País</b>	<b>Reservas<sup>(1)</sup> (10<sup>6</sup> t)</b>	<b>Produção<sup>(2)</sup> (10<sup>6</sup> t)</b>
China	114.500	3.240,00
Estados Unidos	237.295	984,60
Índia	60.600	569,95
Austrália	76.400	423,86
Rússia	157.010	316,90
Brasil	2.482	6,31
Outros países	210.574	1732,00
<b>TOTAL</b>	<b>858.861</b>	<b>7.274,13</b>

Fonte (adaptado): BP *Statistical Review of World Energy* e DNPM-AMB (Brasil) (1) Reservas provadas medida de carvão fóssil incluindo os tipos betuminoso e sub-betuminoso (*hard coal*) e linhito (*brown coal*), (2) somatório dos tipos betuminoso e sub-betuminoso (*hard coal*) e linhito (*brown coal*).

### 3.2. Metano

O metano é um composto orgânico classificado como um hidrocarboneto, de fórmula molecular CH<sub>4</sub>. É um gás de odor fraco levemente adocicado e incolor, sua molécula é tetraédrica e apolar, altamente inflamável, estável, de pouca solubilidade em água, e está contida em quase todos os gases naturais (EPA, 2005).

O metano é formado durante o processo de carbonificação do carvão, através da ação de processos biogênicos (ação das bactérias) e termogênicos (ação da temperatura e pressão). Usualmente, é o gás mais predominante do carvão. No entanto, sabe-se que vários outros gases, tais como o etano e hidrocarbonetos mais pesados, bem como o dióxido de carbono e o ácido sulfídrico, também estão presentes (RODRIGUES, 2002; SKOV; MYERS, 2004). Quando o carvão é extraído o metano é liberado a partir de fissuras, muitas vezes impostas pelo método de lavra empregado. Este gás também pode ser liberado como resultado da erosão natural, ou ainda através de falhas geológicas (HANDBOOK, 2003).

O teor de metano presente nas camadas de carvão está relacionado com fatores como, o *rank* (grau de carbonificação da matéria orgânica de origem vegetal), a profundidade da camada, as propriedades físico-químicas, dentre outros (FAGUNDES e GOMES, 2010). À medida que a profundidade da camada de carvão aumenta, aumenta a pressão, reduzindo a permeabilidade, fazendo com que o metano se mantenha fortemente ligado ao carvão. A mineração subterrânea em níveis mais profundos pode, portanto, produzir teores substancialmente maiores de

metano do que a mineração a céu aberto. Outro aspecto importante, segundo Laxminarayana e Crosdale (2002), é a umidade higroscópica do carvão que, quando alta, aumenta linearmente a adsorção de metano, ou seja, carvões muito úmidos possuem maior quantidade de gás. A existência de algumas falhas geológicas também pode influenciar na quantidade de metano disponibilizado nas jazidas de carvão, pois podem servir como armadilhas ou *traps*, facilitando o armazenamento ou a liberação deste gás (HANDBOOK, 2006).

O metano liberado durante as atividades de mineração de carvão cria condições inseguras de trabalho em muitas minas subterrâneas em todo o mundo. A mistura do metano com o ar provoca uma explosão violenta, quando em contato com chama ou faísca. O metano drenado para a atmosfera, especialmente a partir de sistemas de ventilação, é um recurso de energia perdida. Outro problema importante é que o metano também contribui para as alterações climáticas (ECE, 2010), pois além de ser combustível, tem um poder para gerar aquecimento global de 23 vezes maior que o CO<sub>2</sub> (IPCC, 2007).

De acordo com Kuchta (1985), os limites de inflamabilidade dos hidrocarbonetos em misturas com ar (metano-ar) variam ligeiramente com a pressão reduzida, exceto a pressões muito baixas, ou seja, menores que  $\frac{1}{4}$  da pressão atmosférica. A pressões elevadas, os limites inferiores dos hidrocarbonetos com o ar geralmente diminuem, porém os limites superiores aumentam consideravelmente (KUCHTA, 1985). A Figura 2 mostra a variação no limite de explosividade inferior e superior do metano, com uma pressão elevada. Já, a temperatura, segundo Zabetakis (1965; *apud* HANDBOOK, 2006), possui um efeito modesto sobre os limites de inflamabilidade do metano. Por ser um gás explosivo na gama de 5 a 15% no ar, seu transporte, coleta e uso dentro desta faixa, é geralmente considerado inaceitável, em função dos riscos de explosão inerentes (ECE, 2010).

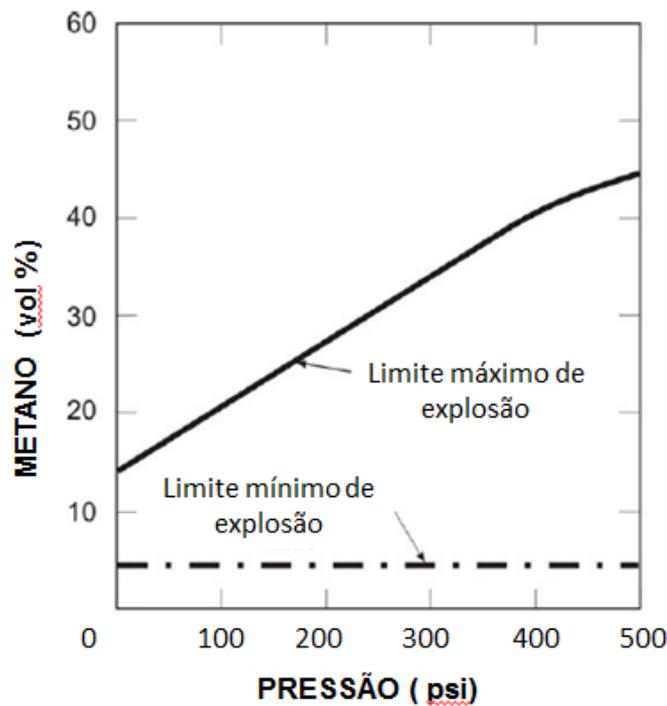


Figura 2 - Efeito da pressão relacionada aos limites de explosividade do CH<sub>4</sub>.

Fonte: Adaptado de Kissell (2006).

O metano liberado durante ou após a mineração de carvão fóssil é um grande recurso ainda subaproveitado, mas a sua utilização está ganhando crescente atenção mundial, não somente como um método para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, mas também para seu uso como fonte energética. Países como a China, a Rússia, a Polônia e os Estados Unidos correspondem com mais de 77% das emissões de metano em minas de carvão. Provavelmente, as emissões devem crescer 20% entre 2000 e 2020. Em 2020, estima-se que as emissões de metano a partir de atividades de mineração de carvão serão de 449 Mt CO<sub>2</sub>e (WEC, 2007).

*Coal Mine Methane* (CMM) é um termo geral usado para todo o metano liberado durante e após as operações de mineração. Embora, o metano capturado antes da mineração pode também estar associado à mineração e, portanto, pode ser considerado como parte do metano contido nas camadas de carvão, denominado *Coal Bed Methane* (CBM) (KARACAN *et al.*, 2011).

Segundo Cardott (1999), o CBM foi produzido comercialmente pela primeira vez em 1926, em Oklahoma. No entanto, o maior aumento no desenvolvimento da

produção começou em 1988, devido aos incentivos fiscais colocados em prática pelo Congresso Americano para aumentar a exploração, como uma fonte alternativa de energia (CARDOTT, 1999). A produção de CBM continua a avançar na América do Norte e no mundo com o desenvolvimento de novas técnicas para a perfuração e produção deste combustível. Conforme informações da EPA, a partir 2008, 14 países com minas ativas de carvão empregam alguma forma de sistema de drenagem desse metano, e 12 desses países realizavam a recuperação de CBM e atividades de utilização. No mundo, há mais de 200 minas de carvão com projetos de drenagem de metano, resultando em mais de 3,8 Bcm (*Billion Cubic Meters*) de emissões de metano a menos por ano. Segundo a EPA, em 2005 foram emitidos cerca de 18 bilhões de m<sup>3</sup> de metano somente entre os seis maiores países produtores de carvão (Tabela 2).

**Tabela 2 - Metano emitido por minas de carvão no mundo em 2005.**

País	Emissão de Metano			Produção de Carvão		
	Posição	Volume		Posição	Minas a céu aberto (%)	Minas subterrâneas (%)
		MMT CO <sub>2</sub> e	Bilhão m <sup>3</sup>			
China	1	135,7	8,7	1	10	90
USA	2	55,3	3,5	2	67	23
Ucrânia	3	26,3	1,7	11	1	99
Rússia	4	26,2	1,6	5	56	44
Austrália	5	21,8	1,4	4	80	20
Índia	6	19,5	1,2	3	85	15

Fonte: Adaptado da USEPA (2006). MMT CO<sub>2</sub>e: milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente.

No Brasil, a partir 1984, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) passou a exigir o controle efetivo da emissão de gás metano das minas, visando minimizar os riscos de acidentes (ANTUNES, 2004). Os dados de emissão de metano no Brasil foram levantados pelo Segundo Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa, que informa o total de metano emitido em 2005, foi de 49,140 Gg, considerando a mineração a céu aberto, mineração subterrânea e pós-mineração (Figura 3). As minas subterrâneas respondem por 89,8% desse total, as minas de superfície por 1,8% das emissões e as atividades pós-mineração por 8,4% (FAGUNDES; GOMES, 2010). Segundo Silva *et al.* 2010, a quantidade esperada de metano nas minas de carvão do sul do Brasil, variam de 3ppm a 27%. Cabe destacar que não existem, até o momento, projetos de captura deste gás em jazidas brasileiras, apenas alguns trabalhos relacionados à

determinação do conteúdo de metano presente no carvão da jazida de Santa Terezinha, realizados através de furos de sondagem, (KALKREUTH *et al.*, 2008) e na jazida de Charquedas, ambas localizadas no Rio Grande do Sul.

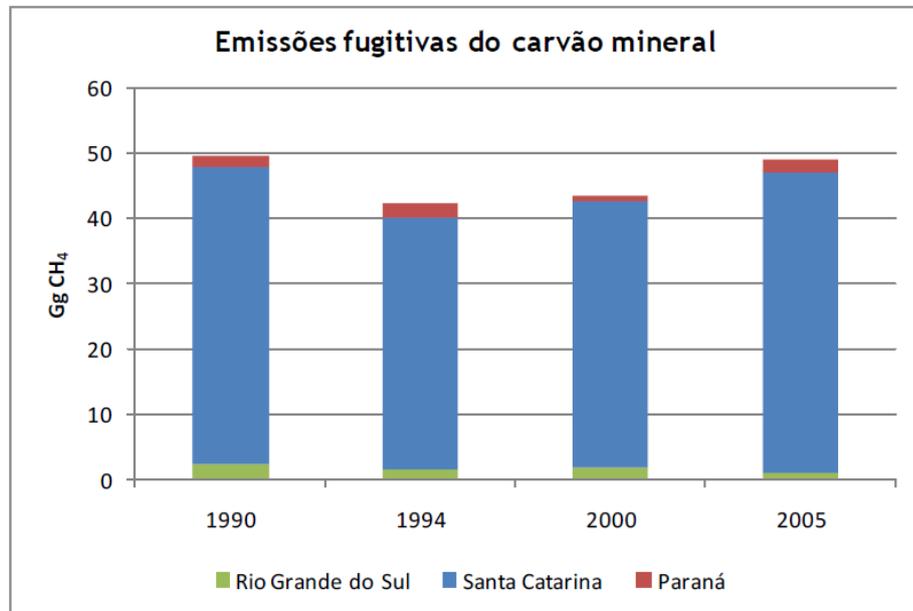


Figura 3 - Emissões Fugitivas de Metano pela Mineração e Pós-mineração do Carvão Fóssil no Sul do Brasil

Fonte: FAGUNDES; GOMES (2010).

Nos últimos anos, a preocupação em capturar e utilizar como fonte de energia este gás de efeito estufa tem aumentado significativamente. Um interesse não somente econômico, mas também ecológico. Encontrar meios tecnológicos de redução ou eliminação de metano para atmosfera é uma maneira sustentável de produção de energia sem desperdício e nem prejuízo ao meio ambiente.

### 3.2.1. Fontes de metano

O CBM é um gás natural gerado e armazenado nas camadas de carvão em depósitos sedimentares, composto por gases energéticos, onde o metano é o gás predominante (RICE *et al.*, 1993). O metano pode ser formado por dois processos: microbiano (biogênico) e termogênico. A geração microbiana de metano ocorre na superfície da Terra e em bacias sedimentares rasas, a temperaturas inferiores a 100°C (CLAYTON, 1998). O metano é produzido através da decomposição da

matéria orgânica por microorganismos, comumente em turfeiras e pântanos. A geração de gás microbiano é realizada de duas formas: fermentação de acetato (primária) e redução de CO<sub>2</sub> (secundária). A metanogênese microbiológica de carvão é de particular interesse aos produtores de gás natural, pois pode representar CBM renovável e os recursos de gás microbianos estão localizados em profundidades rasas e são relativamente baratos para produzir comercialmente. O potencial para a geração de gás natural "novo" das jazidas de carvão anteriormente exploradas para CBM é de interesse econômico, especialmente com a infraestrutura de recuperação de CBM (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery* – ECBM) já em vigor (JONES *et al.*, 2008).

O metano de origem termogênica se forma a partir da deterioração da matéria orgânica a grandes profundidades, associada com o aumento da pressão e temperatura em bacias sedimentares (LEVANDOWSKI, 2009). Com o aumento da profundidade, temperatura e pressão ocorre a desvolatilização da matéria orgânica, cujo produto é a geração de metano, dióxido de carbono e água (RICE *et al.*, 1993). O início da geração de quantidades significativas de hidrocarbonetos gasosos termogênicos ocorre da entrada na catagênese (reflectância da vitrinita entre 0,6 e 2 %). No início da catagênese a quantidade de gás é pequena em carvões húmicos, mas aumenta com a evolução térmica. Os hidrocarbonetos gerados, principalmente o metano, são provenientes do craqueamento das macromoléculas de carvão. À medida que a maturidade aumenta ocorre um aumento na quantidade de metano (LEVANDOWSKI, 2009).

### 3.2.2. Recuperação e uso do metano em de minas de carvão

Para o carvão poder ser utilizado como reservatório de CBM algumas características devem ser observadas, tais como, grau de carbonificação (*rank*), composição petrográfica, conteúdo de matéria mineral, capacidade de adsorver água, composição do gás e sistema de fraturas e/ou *cleat* presente no carvão; este último está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas, como permeabilidade, macro e microporosidade. A permeabilidade do carvão é definida como o volume da fração de carvão que é ocupada por espaços vazios, ou seja,

*cleats*. Os *cleats* são pequenas fraturas formadas durante o processo de carbonificação. Karacan *et al.*, em 1999, demonstraram que a maioria dos macroporos e fraturas, mesmo preenchidos por minerais, são mais permeáveis ao fluxo de gás que a matriz do carvão e constituem a trajetória preferencial de escoamento do mesmo. Por outro lado, a porosidade corresponde ao volume do carvão que pode ser ocupado por um fluido em particular, ou seja, metano (LEVINE, 1993).

O processo de retirada do gás metano contido nas camadas de carvão e extratos circundantes (rochas encaixantes) é chamado de drenagem. As técnicas de controle desse processo, para uso em minas subterrâneas de carvão, podem ser divididas em três categorias: 1) Ventilação de diluição; 2) Bloqueio ou desvio do fluxo de gás na camada de carvão, através de juntas de vedação; e, 3) Remoção de metano relativamente puro ou diluído através de furos de sondagem (OJEIFO *et al.*, 2010).

O objetivo da drenagem consiste em capturar o gás de elevada pureza a partir de sua fonte. Do ponto de vista estritamente regulamentar, só precisa ser capturada uma quantidade suficiente de gás para assegurar que a capacidade do ar de ventilação não seja excedida. No entanto, existem outros objetivos para maximizar a captura deste gás, como alcançar maior segurança, mitigação ambiental, recuperação e produção de energia.

O metano pode ser capturado antes e depois de mineração por técnicas de pré e pós-drenagem, respectivamente. A pré-drenagem é o único meio de reduzir o fluxo de gás diretamente a partir da camada minerada. Por esta razão, é especialmente importante se a camada extraída for a principal fonte de emissão de gás, mas apenas possível em camadas de média a elevada permeabilidade. Já, o método de pós-drenagem envolve o metano que foi liberado por perturbação de mineração, antes que este possa entrar no sistema de ventilação da mina (ECE, 2010). O metano capturado é uma fonte de energia limpa, para a qual há uma grande variedade de utilizações (KARACAN *et al.*, 2011). Como por exemplo: combustível veicular, produção de energia, uso industrial, etc.

Na China, segundo Cheng *et al.* (2011), estima-se que a emissão de metano das minas de carvão chegou a 20 bilhões de m<sup>3</sup> em 2008, a maioria proveniente de minas de carvão com alto teor de gás. Cerca de 7,2 bilhões de m<sup>3</sup> de metano foram drenados, 32% do que foi utilizado em 2008. O avanço lento de tecnologias para a drenagem e utilização de baixas concentrações de metano na ventilação do ar, dificulta o progresso da mitigação de metano atmosférico (CHENG *et al.*, 2011).

Em 16 de novembro de 2004, os Estados Unidos firmaram um acordo com 13 países para criar formalmente uma parceria para fazer avançar a cooperação internacional na recuperação e uso de metano como fonte lucrativa de energia limpa. Representantes da Agência de Proteção Ambiental reuniram-se com os representantes da Argentina, da Austrália, do Brasil, da China, da Colômbia, da Índia, da Itália, do Japão, do México, da Nigéria, da Rússia, da Ucrânia e do Reino Unido na cerimônia de assinatura que lançou a parceria global para a Criação do Mercado de Metano (EPA, 2004). Segundo o Mercado de Metano (*Methane to Markets Partnership*), em 2009 havia 240 projetos de recuperação e utilização de metano proveniente de minas de carvão no mundo (Figura 4.).

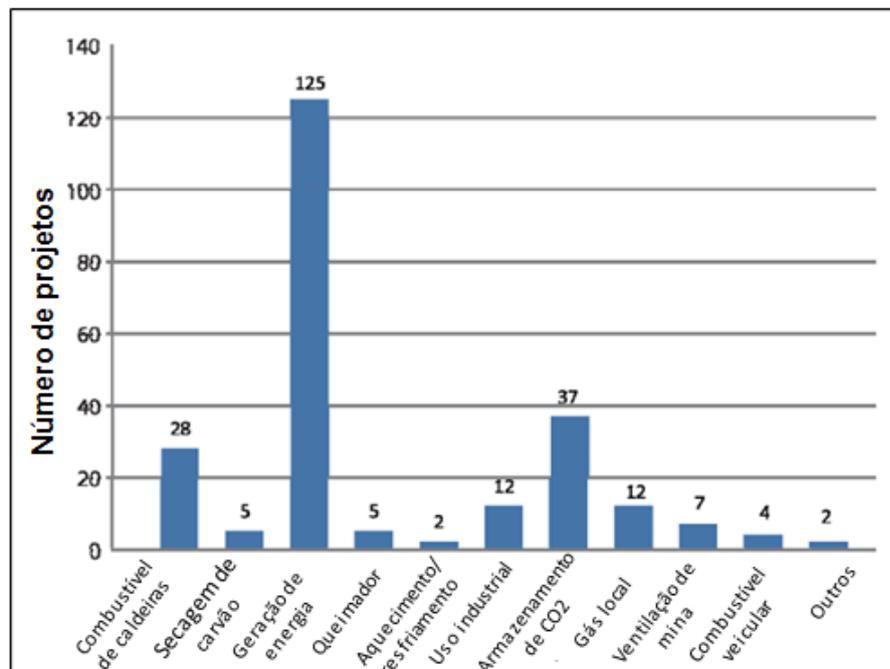


Figura 4 - Diferentes tipos de projetos de utilização do metano proveniente de minas de carvão no mundo.

Fonte: *Methane to Markets Partnership* (2009).

Em 1995, Puri *et al.* (1995), patentearam o método de recuperação de metano nas camadas de carvão utilizando o método de separação por membrana de oxigênio, a partir do ar, cujo principal objetivo era a utilização do metano como combustível.

Nos Estados Unidos grande parte das minas conhecidas como *gassy*, ou seja, minas com alto potencial gasoso, já possuem projetos de recuperação de metano. Desde 2006, pelo menos 23 minas operam com sistemas de drenagem, com eficiências de na gama de 3 a 88% (Tabela 3). Doze dessas minas já vendem metano recuperado e duas minas consomem no local metano para geração de energia e calor (USEPA, 2008).

**Tabela 3 - Número de minas e a quantidade estimada de metano liberado em 2006 em minas americanas.**

Estado	Operando mas não utilizando metano		Operando e utilizando metano		Total de minas deste relatório		
	Nº de minas	Total de metano liberado (*mmcf/d)	Nº de minas	Total de metano liberado (*mmcf/d)	Nº de minas	Total de metano liberado (*mmcf/d)	Uso de metano estimado (*mmcf/d)
Alabama	1	4,9	5	76,4	6	81,3	47,5
Colorado	3	10,3	1	18,2	4	28,6	0,5
Illinois	4	13,6	0	0	4	13,6	0
Indiana	1	3,1	0	0	1	3,1	0
Kentucky	5	5,3	0	0	5	5,3	0
New México	1	6,5	0	0	1	6,5	0
Ohio	2	3,9	0	0	2	3,9	0
Oklahoma	1	0,9	0	0	1	0,9	0
Pensilvânia	3	25,9	2	17,2	5	43,4	5,7
Utah	3	12,1	0	0	3	12,1	0
Virginia	3	5,7	2	91,4	5	97,0	63,9
West Virginia	9	35,3	4	33,4	13	68,7	9,1
TOTAL	36	127,5	14	236,8	50	364,3	126,7

Fonte: USEPA, 2008. \*mmcf/d: milhões de metros cúbicos por dia.

### 3.2.3 Métodos analíticos para identificação de metano

A medição de gás metano é muito importante para a caracterização de fontes emissoras e para a mitigação do mesmo. Existem alguns métodos já testados para a identificação e quantificação deste gás. No entanto, cada método tem diferentes vantagens e desvantagens, e, está susceptível a erros de medição (WANG, 2003).

A cromatografia gasosa tem sido vastamente utilizada na detecção e quantificação de gases. Os diferentes detectores, com parâmetros apropriados, permitem análises rápidas, eficientes e confiáveis.

#### 3.2.3.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (DEGANI *et al.*, 1998).

A cromatografia foi utilizada pela primeira vez em 1906 por um botânico russo ao descrever suas experiências na separação dos componentes de extratos de folhas. Mas foi na década de 30 que esta técnica foi realmente desenvolvida. Sua utilização em diversos trabalhos na área possibilitou seu aperfeiçoamento e, em conjunto com os avanços tecnológicos, levaram-na a um elevado grau de sofisticação, o qual resultou no seu grande potencial de aplicação em muitas áreas (DEGANI *et al.*, 1998).

A cromatografia gasosa permite a realização de análises qualitativas e quantitativas. A análise qualitativa é baseada na velocidade com que cada componente da mistura atravessa a coluna, utilizando-se o parâmetro Tempo de Retenção (tr). O tempo de retenção de uma substância é o tempo gasto desde o

momento em que a amostra é injetada, até o momento em que o maior número de moléculas da substância sai do sistema cromatográfico e é detectado (LANÇAS, 1993).

Na cromatografia gasosa a separação ocorre dentro da coluna. A fase estacionária reside dentro da coluna e a fase móvel (gás de arraste) se move sobre a fase estacionária. Os gases mais empregados são H<sub>2</sub>, He e N<sub>2</sub> e a vazão do gás de arraste, que deve ser controlada, é constante durante a análise (PERES, 2002). De maneira geral a cromatografia gasosa pode ser aplicável para análise e separação de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição de até 300°C e que sejam termicamente estáveis.

As substâncias separadas saem da coluna, dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (LANÇAS, 1993; COLLINS *et al.*, 2006).

Os detectores mais utilizados na cromatografia gasosa são: a.) condutividade térmica (DCT), usado para compostos orgânicos, inorgânicos, derivados de petróleo etc., b.) ionização de chama (DIC), usado para compostos orgânicos com baixa sensibilidade para formaldeído e ácido fórmico, c.) captura de elétrons (DCE), utilizado principalmente na detecção de pesticidas e drogas e d.) fotométrico de chama (DFC), possui alta estabilidade para compostos sulfurados e fosforados (PERES, 2002).

O detector de ionização de chama, denominado DIC, ou FID do inglês *flame ionization detector*, é o detector mais sensível de cromatografia gasosa para hidrocarbonetos. Apesar de ser um detector muito bom para a identificação de metano, e outros hidrocarbonetos, em baixíssima concentração, o DIC tem suas limitações. Para moléculas que contenham um heteroátomo, a sua sensibilidade reduz consideravelmente. Nestes casos, o uso de outro tipo de detector seria recomendado (HINSHAW, 2005).

Alguns trabalhos têm sido realizados utilizando, para análise de gás metano, o detector DIC. Prado *et al.* (2010), utilizou este tipo de detector para análise de metano. Estes pesquisadores estudaram a variação da concentração de metano do biogás produzido a partir das águas residuárias do café. Silva *et al.* (2010), também utilizou o detector DIC para analisar hidrocarbonetos leves em amostras de gás proveniente de minas de carvão do Brasil e em amostras confinadas de carvão, por ser este um detector bastante sensível a quantidades pequenas de gases.

A cromatografia gasosa é bastante usada na detecção e quantificação de gás metano. Silva *et al.* (2010), Jones *et al.* (2008), Scott *et al.* (1994) utilizaram cromatografia gasosa para identificação e quantificação de metano.

O tempo de retenção é característico de uma dada substância, em condições determinadas de análise. Dessa forma, para uma dada coluna, um dado gás de arraste e condições de temperatura e pressão estabelecidas, cada substância tem um tempo de retenção próprio, que permite a sua identificação através da comparação com a análise de padrões, realizada sob as mesmas condições.

A análise quantitativa está relacionada com a área formada sob os picos, pois a intensidade do sinal enviado pelo detector é proporcional à quantidade de substância presente na amostra.

Com controle adequado dos parâmetros cromatográficos, é possível obter um registro cromatográfico com picos bem separados e simétricos, isto é, com boa resolução.

Nas análises por cromatografia gasosa de misturas de gases contendo CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos é um grande inconveniente o fato de que CO e CO<sub>2</sub> não podem ser detectados por detector DIC. Neste caso o analista é obrigado a fazer duas análises para uma mesma amostra. Uma solução bastante simples para este problema é o uso de metanadores, que convertem CO e CO<sub>2</sub> em metano. Este dispositivo é de uso corrente, havendo disponível no mercado nacional

(FERNANDES e FLEMING, 1985). Jesus e Andrade, 1998, utilizaram um detector DIC com metanador para determinação de baixas concentrações de CO e CO<sub>2</sub>.

A cromatografia gasosa é um dos principais métodos de identificação e quantificação do dióxido de carbono. Jesus e Andrade (1998) utilizaram a cromatografia gasosa para determinar traços de CO e CO<sub>2</sub>. A metodologia proposta envolveu a separação de CO e CO<sub>2</sub>, em coluna contendo Porapak Q, conversão a metano e quantificação em detector por ionização em chama. Fontes *et al.* (2008) utilizaram cromatografia gasosa com detector DIC equipado com metanador para quantificar CO<sub>2</sub> liberado de maçãs inteiras ou minimamente processadas.

### 3.3. Dióxido de carbono

Representado pela fórmula química CO<sub>2</sub>, o dióxido de carbono é um composto inorgânico pertencente à categoria dos óxidos, gasoso em temperatura ambiente, incolor, inodoro, apolar, linear e solúvel em água. Essa substância também é conhecida como gás carbônico ou, ainda, anidrido carbônico (ATKINS, 2008).

O dióxido de carbono consiste numa substância fundamental para os seres vivos. Os vegetais utilizam esse gás para a realização da fotossíntese, processo pelo qual moléculas orgânicas são produzidas a partir da energia solar. No processo de respiração celular, o dióxido de carbono é produzido a partir da reação de oxigênio com a glicose e liberado por meio da expiração para a atmosfera. A degradação da matéria orgânica realizada por microrganismos decompositores também produz dióxido de carbono. Tais processos são partes fundamentais do ciclo do carbono.

Atualmente, o dióxido de carbono tem sido bastante lembrado, uma vez que esse gás é um dos causadores do efeito estufa. Isso ocorre porque o dióxido de carbono é capaz de absorver parte da radiação infravermelha emitida pela superfície Terra, evitando que elas escapem para o espaço, o que resulta num aumento significativo da temperatura. O dióxido de carbono está em excesso na atmosfera,

devido principalmente ao desmatamento e à queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural).

Alguns métodos para avaliar as emissões de gases do efeito estufa (GEE) têm sido desenvolvidos. Estes estudos são muito importantes para o conhecimento e/ou desenvolvimento de práticas com potencial de mitigação do aquecimento global. Muitos métodos veem sendo estudados para quantificação dos fluxos de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) no sistema solo-atmosfera. O uso de câmaras coletoras tem sido muito utilizado. Nesse caso, podem ser determinadas taxas diárias, de dióxido de carbono, com o método da captura do  $\text{CO}_2$  em solução alcalina e quantificação por titulação, e taxas horárias com o uso de analisadores automáticos de infravermelho ou cromatógrafos a gás (COSTA, 2006).

Nas camadas de carvão além de gás metano, também pode ser encontrado o dióxido de carbono em grandes quantidades. A composição do gás contido dentro de carvão é altamente variável, não só dentro de um veio, mas entre estes e pode ser afetada pela atividade geológica. A proximidade de um veio de carvão para a superfície também pode causar variações na composição do gás (APEX ENERGY). A presença de  $\text{CO}_2$  no ar de mina pode ser também devido a presença de motores a combustão e dos trabalhadores, que são fontes de emissão desse gás.

### **3.4. Coletores de gases usuais**

#### **3.4.1. Tedlar**

Os Tedlars<sup>®</sup> são sacos para coleta de gases produzidos pela empresa DuPont. Estes oferecem resistência à permeação de gás para dentro e para fora dos sacos de amostras, garantindo a integridade da mesma. Além disso, é considerado quimicamente inerte, não reage com ou altera a composição de uma vasta gama de produtos químicos. Os Tedlars<sup>®</sup> são resistentes para uso contínuo de  $-72^\circ\text{C}$  a  $107^\circ\text{C}$ . São disponíveis em polipropileno, aço inoxidável, e PTFE (politetrafluoretileno). Neste trabalho foram utilizados Tedlars<sup>®</sup> de polipropileno, com volumes de 0,5L e 1,0L, conforme Figura 5.



Figura 5 - Sacos de coleta tipo Tedlar®.

Em 2008, Ferreira *et al.*, utilizaram sacos Tedlars® para coletar amostras gasosas de emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel. No trabalho de Ferreira *et al.*, foi utilizada cromatografia gasosa para a análise de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos).

#### 3.4.2. Exetainers

Os Exetainers® são uma marca da empresa britânica Labco Limited. Trata-se de tubos de vidro (1) com tampa de rosca (2) e septo de silicone (3), Figura 6. São utilizados em kits de testes de respiração, gases, líquidos e coleta de sangue. Com volumes variando entre 4,5 e 12 mL estes frascos são disponíveis evacuados e não evacuados. Estes tubos são mais difíceis de serem adquiridos, pois são produzidos no Reino Unido, sua venda mínima é de 1000 unidades e seu valor torna-se bastante elevado devido a impostos e taxas de importação, além do custo do frete. O fabricante recomenda um único uso para cada Exetainer®.

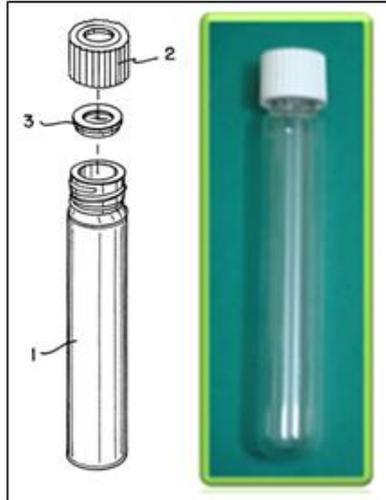


Figura 6 - Coletor de gases do tipo Exetainer<sup>®</sup>.

Pihlatie *et al.*, 2013, utilizaram Exetainers<sup>®</sup> para armazenar e posteriormente medir as emissões de CH<sub>4</sub> de solos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (DIC).

Usando o método de câmara fechada e coleta em frascos evacuados de Exetainers<sup>®</sup>, Whitfield *et al.*, realizaram um trabalho de controle sobre as concentrações de gases de efeito estufa em cabeceiras de lagos na Irlanda, em 2011. O uso de Exetainers<sup>®</sup> foi bastante importante para o transporte das amostras ao laboratório, onde as mesmas foram analisadas.

Owens (2008) realizou um trabalho no Ártico de coleta de CO<sub>2</sub> utilizando para isso, um sistema com tubos Exetainers<sup>®</sup> (Figura 7), evacuados para armazenar amostras.

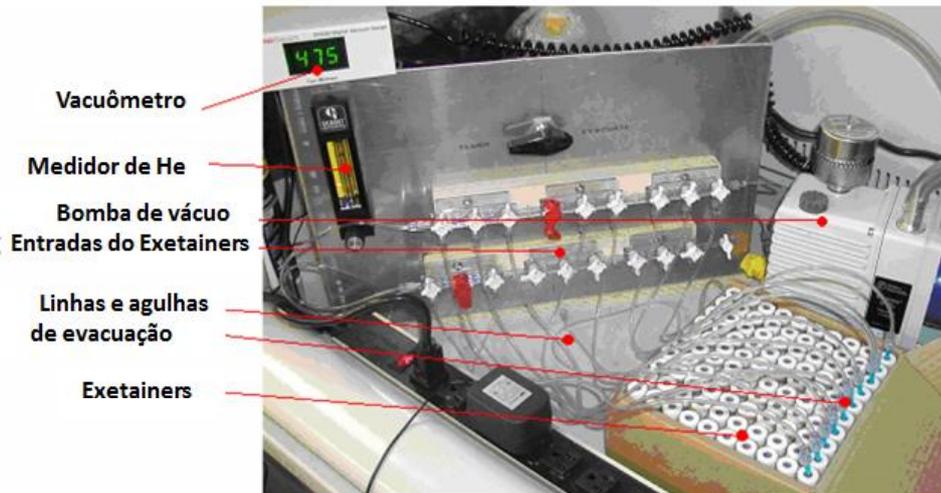


Figura 7 - Foto do sistema de evacuação dos Exetainers utilizados por Owens (2008).

Fonte: OWENS (2008).

Hamilton e Ostrom (2007) descreveram métodos de amostragem e medição da razão isotópica do nitrogênio dissolvido que foram desenvolvidos para a adição de isótopos em riachos. As amostras de gás foram armazenadas em frascos de vidro (Exetainers<sup>®</sup>) re-evacuados. As amostras foram processadas e armazenadas sob a água para minimizar o potencial de contaminação das amostras por ar. Os isótopos são medidos usando um cromatógrafo a gás.

### 3.4.3. Canisters

*Canister* vem do inglês e significa reservatório. Projetado para coletas e armazenamento de gases, é um botijão de aço inox eletropolido que garante a estabilidade das amostras (Figura 8). Os *canisters* podem ser utilizados para amostragem de ar ambiente, gases de poços de monitoramento de contaminação de solo e também adaptado para outras amostragens (MARTINEZ, 2012). É bastante resistente, porém pesado e de custo relativamente elevado. Necessita de vácuo horas antes da coleta, o que muitas vezes é um problema, já que as coletas nem sempre são realizadas em locais com os aparatos necessários a este tipo de procedimento.

O uso de *canisters* oferece algumas vantagens sobre outros métodos de coleta de gases tais como: uma vez no laboratório permite a obtenção de várias sub-

amostras, dispensa o uso de bombas de amostragem e a amostra pode ser analisada em até 30 dias para compostos orgânicos voláteis sem perdas significativas.



Figura 8 - Coletores de gases do tipo Canister.

Silva *et al.*(2010), utilizaram canisters otimizados e adaptados para coletar gases no ar de minas de carvão de superfície e subterrânea no Brasil. Este estudo envolveu a quantificação de hidrocarbonetos leves ( $\text{CH}_4$  ao  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ).

#### 3.4.4. Microseringas

Microseringas, como o próprio nome sugere, são seringas de tamanho bastante reduzido. Geralmente com o corpo de vidro e agulha fixa (N) ou removível (RN) de inox (Figura 9). As microseringas podem ser encontradas com volumes internos de até  $0,5\mu\text{L}$ . São muito empregadas nos processos cromatográficos. Podem ser utilizadas para a coleta de amostras quando estas se encontram próximas ao local de análise. No entanto, não devem ser usadas para coletar e armazenar amostras por longos períodos de tempo, pois não possuem um sistema de fechamento.



Figura 9 - Microseringas utilizadas para coleta e injeção de amostras gasosas.

### 3.4.5. Vacutainers®

Os Vacutainers® são tubos evacuados com tampas de borracha com cores codificadas. Os tubos são de plástico, transparentes, com tampas coloridas e contêm aditivos em concentrações variadas, dependendo da quantidade de vácuo e da proporção anticoagulante/sangue necessárias para o tipo de tubo. As etiquetas das embalagens individuais ou das caixas dos tubos contêm informações sobre a quantidade do aditivo específico e o volume aproximado de aspiração. A escolha do aditivo varia de acordo com o método do exame analítico e é especificado pelo fabricante dos reagentes. O interior dos tubos é estéril (esterilizado por radiação gama) (ANVISA – Instruções de Uso). Estes tubos são usados em testes sorológicos e bioquímicos, no entanto, neste trabalho foram testados como coletores de gases.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste trabalho Vacutainers da marca Biocon. A Biocon Diagnósticos é uma empresa brasileira, sediada em Belo Horizonte, Minas Gerais, que tem como atividade a comercialização de produtos para diagnóstico in vitro e sistemas para coleta de sangue na área humana. A facilidade de aquisição e o baixo custo, cerca de R\$40,00 a centena (R\$0,40 a unidade), foram às razões pelas quais se escolheu esta marca para desenvolver a pesquisa.

Dentre os frascos existentes, os testes foram realizados com os de tampa vermelha, os quais possuem em seu interior um ativador que acelera o processo de coagulação do sangue coletado (Figura 10). Esta escolha se deve ao fato de que estes tubos são mais fáceis de serem lavados, por possuírem apenas este ativador.



Figura 10 - Tubo de coleta Vacutainer®.

As primeiras análises foram realizadas utilizando tubos Vacutainers® com validade vencida. Estes foram doados pelo Instituto de Toxicologia e Farmacologia da PUCRS, INTOX, que utiliza Vacutainers® para coleta de sangue e posterior análise.

Previamente aos testes, estes tubos foram lavados com Extran<sup>®</sup> e água em abundância para garantir que nenhum resíduo do ativador pudesse contaminar as amostras. Para isso utilizou-se escovas apropriadas para limpeza de tubos de ensaio. A seguir foram secos a temperatura ambiente e colocados em dessecadores por 24 horas, preservando assim a estrutura das tampas de plástico e o septo de silicone. Os tubos Vacutainers<sup>®</sup> foram reevacuados antes da amostragem, para eliminar qualquer contaminação.

Após estas etapas, os frascos foram conectados a um sistema de vácuo com torneiras e portas de interface para os frascos de amostras, conectadas a uma armadilha criogênica (*trap*) contendo nitrogênio líquido, com o objetivo de condensar quaisquer gases presentes, e a uma bomba turbo de vácuo ( Edwards T- Station 75). Para monitorar o vácuo realizado pela bomba utilizou-se um medidor tipo Pirani e um manômetro para pressões menores que a pressão atmosférica. Estes frascos foram afixados à linha de vácuo, através de agulhas finas do tipo borboleta utilizadas para a coleta de sangue, modelo KHN401. Esse procedimento foi realizado todas as vezes em que os Vacutainers<sup>®</sup> foram usados durante a realização deste trabalho.

Para garantir o vácuo dentro dos tubos Vacutainers<sup>®</sup> foi mantido o processo de evacuação por 10 minutos em cada frasco. A escolha de uma linha de vácuo com quatro saídas, em destaque na Figura 11, possibilita a realização do procedimento em quatro frascos simultaneamente. Tal método permite otimizar o tempo e o gasto de energia. Uma das vantagens dos Vacutainers<sup>®</sup> é o seu pequeno tamanho, que facilita o transporte e o armazenamento de um número expressivo de amostras. Vale lembrar que sendo de estrutura plástica são bastante resistentes, evitando assim a perda de amostras por quebra do frasco. Por outro lado seu sistema de fechamento é bastante sensível, devendo ser manuseado de maneira cuidadosa. Movimentos muito fortes podem causar a perda do vácuo.

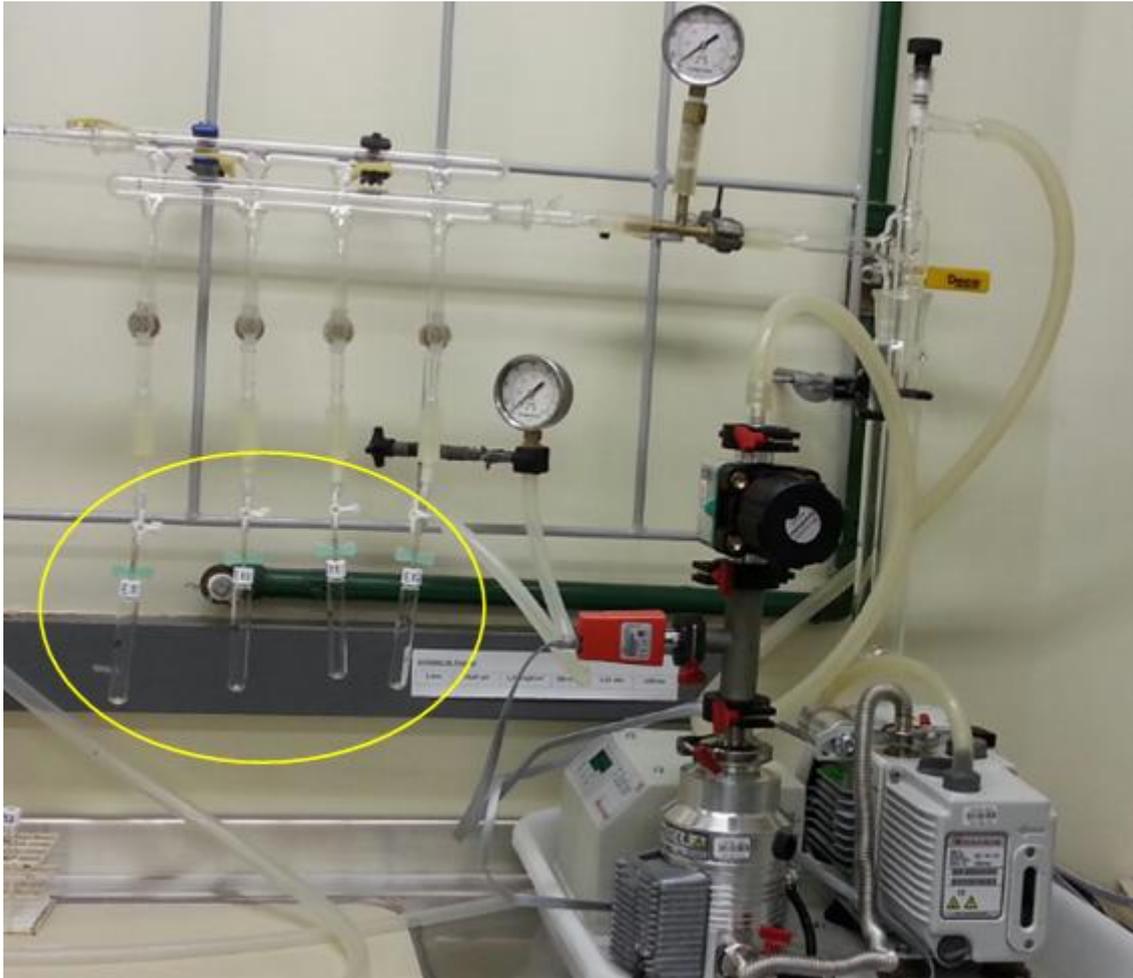


Figura 11 - Linha de vácuo utilizada para evacuar os frascos de coleta.

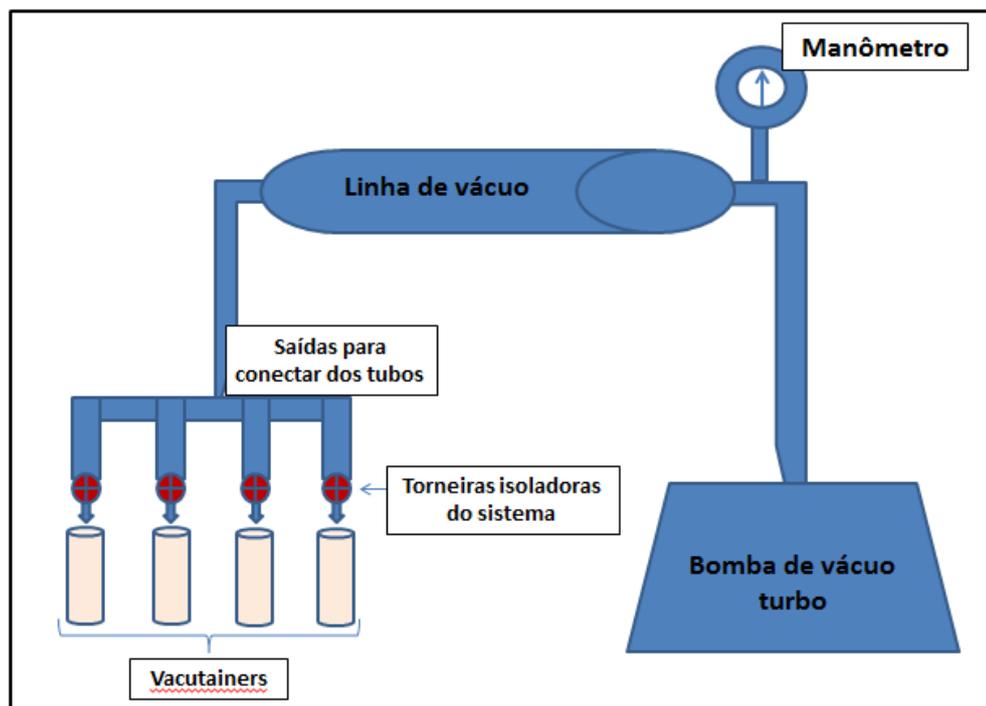


Figura 12 - Esquema de evacuação dos tubos de coleta.

Também foram testados como coletores, frascos Exetainers<sup>®</sup> e Tedlars<sup>®</sup>. Comparado com os Vacutainers<sup>®</sup> que o custo é de R\$0,40 a unidade, os Exetainers<sup>®</sup> são ainda caros para o uso de coletas de gases. Os Exetainers<sup>®</sup> usados neste trabalho foram doados pela empresa britânica Labco Limited.

#### **4.1. Testes com vacutainers<sup>®</sup>**

Para fins de validação do vácuo realizado em laboratório e a reutilização de Vacutainers<sup>®</sup> foram realizados alguns testes que serão descritos nos próximos itens.

##### **4.1.1. Testes de vácuo de fábrica**

Os testes de vácuo de fábrica foram realizados da seguinte maneira: foram selecionados 12 Vacutainers<sup>®</sup>, de forma aleatória, (lote 1310001, validade 10/2015). Estes tubos foram pesados individualmente em balança analítica, marca Gehaka AG 200. Depois foram divididos em quatro grupos de três tubos cada. Esta divisão foi feita para verificar o comportamento destes ao longo de determinados períodos (1 dia, 2 dias, 3 dias e 7 dias). Para cada grupo foi seguido o procedimento de coleta utilizando uma agulha de duas pontas e um canhão (Figura 15), neste momento foi coletada água. Estes Vacutainers<sup>®</sup> foram pesados novamente, verificando dessa forma a quantidade de água introduzida aos tubos. Estes ensaios demonstraram que o volume interno médio introduzido nos Vacutainers<sup>®</sup> foi de aproximadamente 4,2mL, confirmando a eficiência do vácuo esperado do fabricante que é de 4mL de capacidade.

##### **4.1.2. Teste de vácuo realizado em laboratório**

Os ensaios para verificação da eficácia do vácuo realizado em laboratório foram feitos utilizando 12 Vacutainers<sup>®</sup> novos do mesmo lote do teste anterior. Estes tubos foram abertos, lavados com água em abundância e secos a temperatura ambiente por 48 horas e colocados em dessecadores para evitar qualquer umidade. Posteriormente foram evacuados, utilizando a linha de vácuo anteriormente descrita e representada pela Figura 12. Da mesma forma que o teste de verificação do vácuo

de fábrica, estes tubos foram divididos em quatro grupos. Para cada grupo foi seguido o procedimento de coleta utilizando uma agulha de duas pontas e um canhão, já citado no item anterior, neste momento foi coletada água. Os Vacutainers<sup>®</sup> foram pesados novamente, com objetivo de verificar a quantidade de água introduzida aos mesmos.

Ainda para testar a eficiência e a reprodutibilidade do vácuo produzido em laboratório foram realizados ensaios utilizando amostras reais. Estes experimentos serão descritos no item 4.3.

#### **4.1.3. Testes de eficiência de armazenamento de amostras gasosas em vacutainers<sup>®</sup>**

Para testar a capacidade de armazenamento de amostras gasosas em Vacutainers<sup>®</sup>, foi utilizada, além de amostras reais, uma mistura padrão de gases, chamada neste trabalho de padrão A (Tabela 5). Este padrão contendo CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em concentrações conhecidas foi inserido nos Vacutainers<sup>®</sup> através de uma agulha de duas pontas. Importante salientar que foi empregado o mesmo procedimento de coleta para amostras reais. Estes Vacutainers<sup>®</sup> foram armazenados por diferentes períodos de tempo, 1 e 5 dias, e depois analisados por cromatografia gasosa.

#### **4.1.4. Testes de reutilização dos Vacutainers<sup>®</sup>**

Foram realizados testes para reutilização dos Vacutainers<sup>®</sup>. Para isso foram testados Vacutainers<sup>®</sup>, já utilizados uma vez. Os ensaios foram realizados em três grupos de 12 tubos Vacutainers<sup>®</sup>, os quais passaram por processo de evacuação, utilizando para isso a mesma linha de vácuo anteriormente discutida neste trabalho. Estes tubos foram armazenados por períodos de 1, 3, 5 e 7 dias. Após estes períodos foram testados a permanência de vácuo. Estes testes foram feitos da seguinte forma: primeiramente Vacutainers<sup>®</sup> foram pesados em balança analítica, depois foi introduzida água através de uma agulha de duas pontas (importante salientar que esta água foi introduzida apenas pela força de sucção do vácuo interno) e por fim os tubos foram pesados novamente.

## **4.2. Coleta e Preparo das Amostras**

Para a realização das coletas de amostras reais foram construídos acumuladores de gases os quais serão descritos nos itens a seguir.

### **4.2.1. Otimização da coleta de gases de emanção do solo**

A fim de testar um sistema acumulador de gases eficiente foi utilizado, inicialmente, uma câmara de PVC (Figura 13), equipado com sensores de temperatura, pressão e umidade, da marca Novus. As amostras foram coletadas no jardim da Universidade (PUCRS), no período de inverno (mês de julho). Durante 28 dias foram realizadas coletas diárias e análise de acúmulo de dióxido de carbono. Estas coletas foram realizadas sempre no período da manhã.

A câmara restringe a passagem de ar liberado do solo para a atmosfera. Para isso, amostras de ar do interior da câmara serão coletadas em intervalos de tempo previamente determinados, sendo a variação na concentração dos GEE de interesse (metano e dióxido de carbono), determinada, posteriormente, no laboratório por cromatografia gasosa. A partir da variação da concentração dos gases ao longo do tempo, estima-se o fluxo dos GEE no sistema solo/atmosfera (HUTCHINSON; LIVINGSTON, 1993).



Figura 13 - Câmara de coleta equipada com sensores de pressão, temperatura e umidade.

Apesar de não haver uma padronização em relação ao tipo de material e dimensões que essas câmaras devem ser construídas, existe um senso geral que elas devem ser fabricadas com materiais que não sofram degradação em campo, apresentem menor aumento da temperatura no interior da câmara, e que causem o mínimo possível de perturbações no local de instalação (FAO, 2001). Um material frequentemente utilizado na construção destas câmaras é o cloreto de polivinil (PVC), devido ao seu baixo custo de aquisição, em relação a outros materiais, facilidade de trabalho na construção das câmaras, coloração branca (menor aquecimento), além da sua adequada durabilidade em campo (COSTA *et al.*, 2006). A área de solo sob as câmaras utilizadas atualmente é geralmente inferior a 1m<sup>2</sup> (MATTHIAS *et al.*, 1980). Câmaras maiores tornariam mais representativas as estimativas dos fluxos, entretanto, podem ocasionar problemas de operacionalidade em campo, além de ser de custo de construção elevado.

As coletas realizadas nas câmaras podem ser conduzidas de duas maneiras: diretamente com a seringa que será utilizada na injeção cromatográfica ou com amostradores temporários, discutidos no item 3.3 deste trabalho, até a análise em laboratório. Como as coletas foram feitas em locais distantes do laboratório onde as análises são realizadas, foram utilizados coletores temporários. Para isso utilizou-se, de maneira experimental os Vacutainers<sup>®</sup>.

#### 4.2.2. Coletas de gases de emanção de pilhas de rejeitos

A realização de testes utilizando campânula de coleta e acúmulo de gases teve, como principal, objetivo adequar às metodologias de coleta e de análise de gás (metano e dióxido de carbono) emanados em pilhas de rejeitos de carvão e, em áreas de recuperação ambiental. A construção deste sistema acumulador de gases, bem como os testes iniciais serão descritos a seguir.

Foi construído um sistema para acumular os gases emanados do solo (campânula), adaptado da literatura (Costa e outros, 2006), utilizando tubos de cloreto de polivinila (PVC) de 200 mm de diâmetro, fechados na extremidade superior por uma tampa do mesmo material. Foram adaptados dois septos para a amostragem do gás emanado: um na tampa e o outro na metade da parede externa da campânula, com o objetivo de validar a homogeneidade da coleta. A extremidade inferior (aberta) da campânula (volume interno de 3L) foi enterrada cerca de 10cm no solo, previamente preparado (superfície plana sem a presença de matéria orgânica e raízes das plantas) para permitir o armazenamento dos gases emanados a partir do solo. A Figura 14 mostra a campânula projetada para armazenar as emanções dos gases do solo. As coletas foram realizadas diariamente, em triplicatas, utilizando-se Exetainers<sup>®</sup> e Vacutainers<sup>®</sup>, previamente evacuados, transferindo os gases da campânula por meio do septo com o auxílio de uma agulha de duas pontas. Os frascos amostrados foram devidamente acondicionados e armazenados sob-refrigeração e transportados ao laboratório para as análises.



Figura 14 - Campânula projetada para o acúmulo de gases emanados do solo.

Além de testar a metodologia de coleta, este experimento foi realizado com objetivo de verificar a possível emissão de gás metano e dióxido de carbono em pilhas de rejeitos de carvão.

#### 4.2.3. Coletas de gases em mina subterrânea

No mês de março, do decorrente ano, foram realizadas coletas de gases em uma mina de carvão subterrânea do estado de Santa Catarina, a qual será chamada neste trabalho, genericamente, de Mina A. A obtenção das amostras foi feita utilizando como coletores de gases: sacos tipo Tedlar<sup>®</sup>, Exetainer<sup>®</sup> e Vacutainer<sup>®</sup>.

No caso dos sacos tipo Tedlar<sup>®</sup> foi utilizado um amostrador sequencial no momento das coletas. Já com os Exetainers<sup>®</sup> e Vacutainers<sup>®</sup> foi usado o sistema de agulha de duas pontas e canhão, usualmente empregado em coletas de sangue. A agulha de duas pontas é dotada de uma rosca que fixa a mesma no canhão, permitindo uma maior segurança do usuário por não escapar no momento da coleta. Na Figura 15 esta rosca pode ser vista na cor verde.

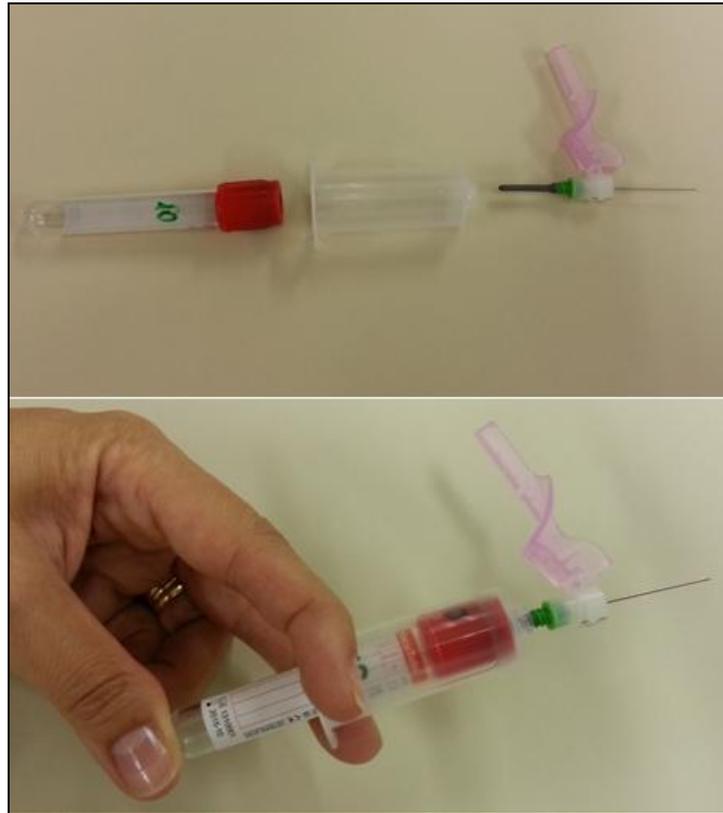


Figura 15 - Sistema de coleta: Vacutainer<sup>®</sup>, canhão e agulha de duas pontas.

Os pontos de coleta na Mina A foram: entrada principal da mina, entrada de ventilação, retorno da ventilação e área de emanção de gases (Figura 16). Estes pontos foram escolhidos de forma estratégica de comparação de ar na entrada da mina bem como seu retorno. O objetivo principal foi verificar a presença de gás metano bem como sua concentração. Estas coletas foram acompanhadas por funcionários da mineradora e funcionários da SATC que auxiliaram durante todo o processo de coleta.

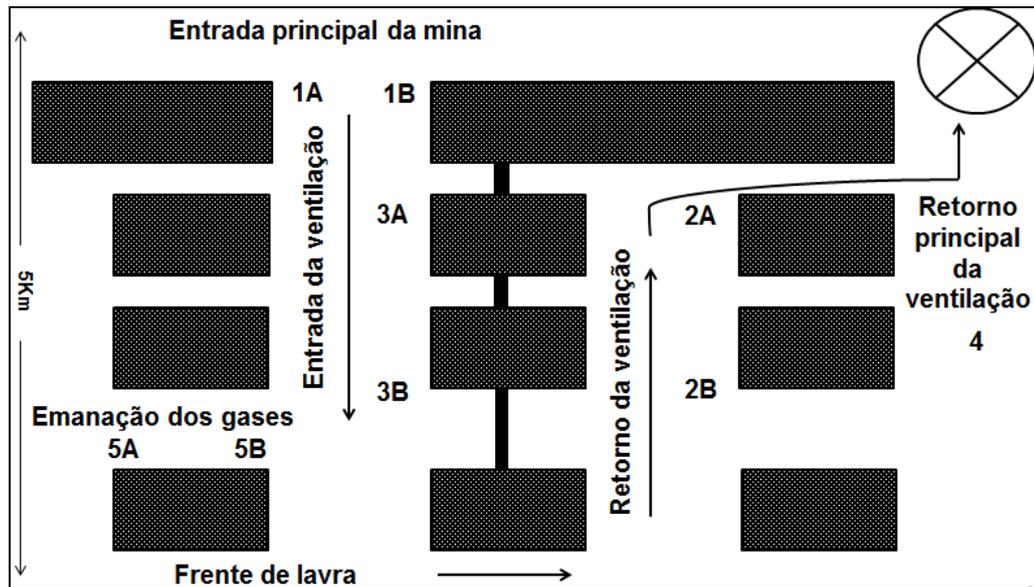


Figura 16 - Esquema da mina subterrânea utilizada para coletar as amostras.

### 4.3. Análise Cromatográfica

As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso da marca PerkinElmer, modelo Clarus 580, com detectores do tipo DCT e DIC, equipado com metanador. A coluna capilar utilizada no DIC será uma Elite Plot Q com 0,53 mm interno, 20 mm de espessura de filme de fase estacionária, 30m de comprimento e um range de temperatura variando entre 40 a 250<sup>0</sup>C. Foi utilizado hélio como gás de arraste, devido à sua alta condutividade térmica, o que resulta num alto fator de resposta, associado com ar sintético e gás hidrogênio para a geração da chama do DIC e do metanador. Para a análise cromatográfica de metano, cuja concentração é da ordem de ppm, o uso do DIC é o mais recomendado.

Foi realizado um estudo para estabelecer as melhores condições de programação de temperatura para se obter uma melhor resolução e separação dos picos dos compostos em interesse (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Depois de vários testes (rampas de aquecimento com outras variáveis constantes) se estabeleceu as condições que apresentaram melhor resolução na padronização do cromatógrafo. A Tabela 4 exhibe as condições cromatográficas de análise utilizada neste estudo.

Tabela 4 - Condições utilizadas na cromatografia gasosa

PARÂMETROS	DETECTOR DIC
Coluna	Elite Plot Q (0,53 mm)
Injetor	<i>Split/splitless</i>
Temperatura do injetor	250°C
Volume injetado	100 - 500µL
Modo de injeção	<i>Split/splitless</i>
Fase móvel	Hélio
Vazão da fase móvel	10 mL/min
Rampa de temperatura do forno	50-100 °C
Temperatura do detector	350°C

Neste trabalho foi utilizado um equipamento provido de um metanador que transforma o CO e o CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub>, o qual é quantificado em detector de ionização de chama. Esta escolha deve-se ao fato de que as emissões de hidrocarbonetos, nos processos de extração de carvão, são acompanhadas por emissões de CO e CO<sub>2</sub>. Além disso, foram realizadas análises com amostras do ar ambiente.

Para as análises cromatográficas foram construídas curvas analíticas com quatro de padrões com composições diferenciadas, indicadas pelas letras A, B, C e D (Tabela 5). Com objetivo de comparar os sinais gerados pelas amostras e padrões.

Tabela 5 - Composição dos padrões utilizados para fazer as curvas de calibração

Padrão	Composição
<b>A (Air Product)</b>	CO <sub>2</sub> – 1% CO – 0,5% CH <sub>4</sub> – 5% N <sub>2</sub> – balanço
<b>B (Air Product)</b>	CO – 503 µmol/mol CH <sub>4</sub> – 504% mol/mol N <sub>2</sub> – balanço
<b>C (White Martins – mistura padrão primária)</b>	CH <sub>4</sub> – 0,508% mol/mol C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 496,000 µmol/mol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 494,000 µmol/mol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – 504,800 µmol/mol C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> – 503,100 µmol/mol N <sub>2</sub> – balanço
<b>D (White Martins)</b>	CO <sub>2</sub> – 100%

Para a construção de algumas curvas de calibração foram usados padrões diluídos. Para as diluições utilizou-se um frasco de vidro calibrado, de 100mL,

dotado de duas torneiras (uma em cada extremidade) e um septo de silicone no centro (Apêndice 4), seringas volumétricas de 1 a 10mL, dependendo da diluição, contendo a mistura padrão. Para garantir a homogeneidade da mistura foi usado um soprador térmico.

Com objetivo de confirmar as análises realizadas, foi feita uma análise comprobatória de duas amostras reais, escolhidas aleatoriamente, em um cromatógrafo gasoso Varian GC 3300. Este teste serviu para comprovar os resultados anteriormente encontrados.

Os parâmetros utilizados neste experimento foram: detector DIC, temperatura do injetor 140<sup>o</sup>C, temperatura do detector 250<sup>o</sup>C, temperatura de coluna 120<sup>o</sup>C (isoterma), coluna Chromossob 102 (específica para hidrocarbonetos), fluxo do gás de arraste de 40mL/s. Para os cálculos de concentração foi construída, também neste equipamento, uma curva de calibração.

#### **4.4. Análises Complementares**

Para a realização de testes no solo foi utilizada uma estação meteorológica digital Nexus TFA, equipada com os seguintes sensores: anemômetro, pluviômetro, transmissor de temperatura e umidade (Figura 17). Este equipamento dispõe de informações geográficas, ajustes de altitude ou pressão ano nível do mar para a compensação da pressão atmosférica, umidade relativa e temperatura remota com indicação de tendência, medição e histórico da pressão, entre outras indicações (Apêndice1). Com transmissão sem fio e armazenamento de dados esta ferramenta foi muito interessante na análise dos resultados, pois possibilitou comparações e justificativas para algumas conclusões.

Os ensaios empregando a estação meteorológica foram feitos no jardim do prédio 12 da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, onde a mesma foi instalada e testada. O objetivo foi monitorar alguns parâmetros importantes, como temperatura, pressão e umidade, na análise dos gases que emanam do solo.



Figura 17 - Estação metereológica Nexus TFA

Fonte: [www.nexus.com](http://www.nexus.com)

Outro instrumento usado durante os testes foi um *FieldLogger* da marca Novus, um módulo de leitura e registro de variáveis analógicas e digitais, com grande resolução e velocidade. Este equipamento possui entradas analógicas configuráveis por software para sinais de tensão, corrente e termopares e, portas digitais individualmente configuráveis como entrada ou saída. Além de possuir 512k de memória para registros este instrumento permite expandir este armazenamento de informações através da inclusão de um cartão SD (*Secure Digital*). Este sistema de coleta pode ser visto na Figura 18.

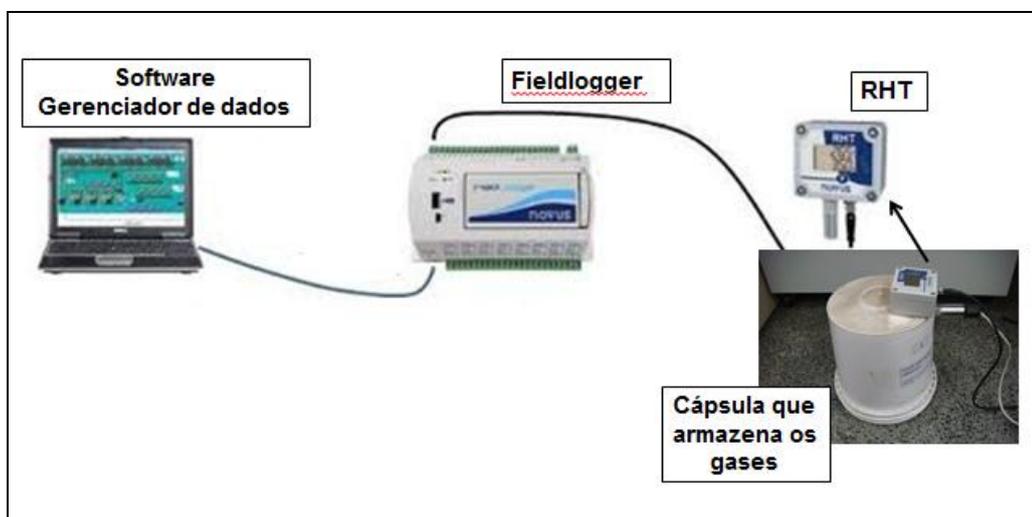


Figura 18 - Esquema de coleta e armazenamento de dados

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Métodos Cromatográficos

A escolha de parâmetros cromatográficos adequados permitiu, de forma confiável, a realização de análises. A escolha de uma rampa de temperatura, no forno, garantiu uma boa separação e identificação dos hidrocarbonetos, caso do padrão C. Nas outras análises, de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, a opção por um método isotérmico, possibilitou uma boa identificação e separação dos mesmos.

#### 5.1.1. Curvas de calibração

Os gráficos das Figuras 19 e 20 mostram as curvas de calibração para o CH<sub>4</sub>, em destaque devido sua relevância neste estudo e os hidrocarbonetos leves, respectivamente. Estas curvas foram obtidas utilizando uma mistura primária padrão, neste trabalho denominada padrão C.

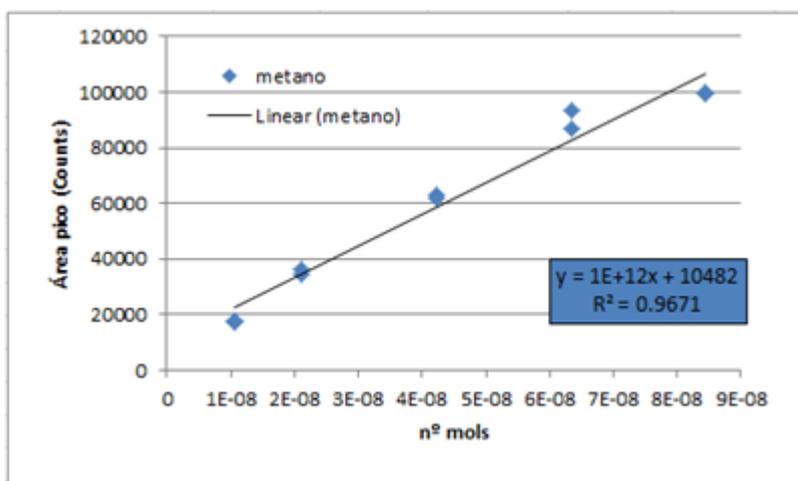


Figura 18 - Curva de calibração Padrão C, para análise de baixas concentrações – GC FID metanador.

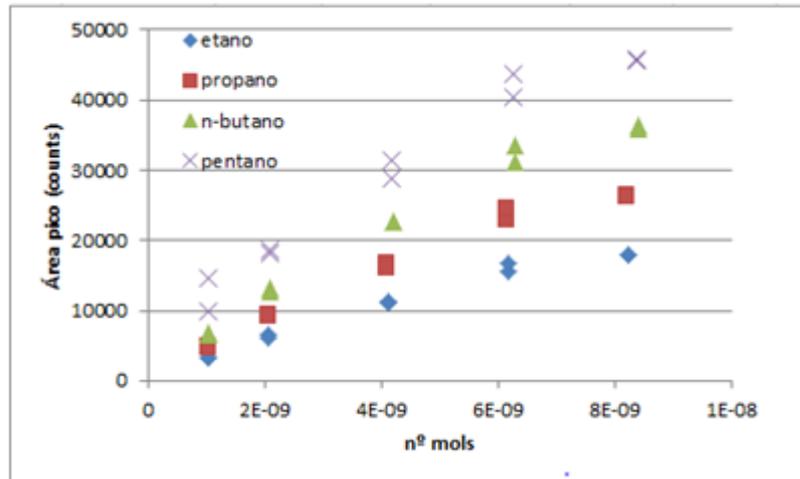


Figura 20 - Curva de calibração para análise de baixas concentrações de  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  e  $C_5H_{12}$  com GC-FID.

Foram feitas curvas de calibração para os hidrocarbonetos leves, pois estes podem ser encontrados em minas de carvão (SILVA *et al.*, 2010). O cromatograma referente à curva de calibração do padrão C pode ser observado na Figura 21.

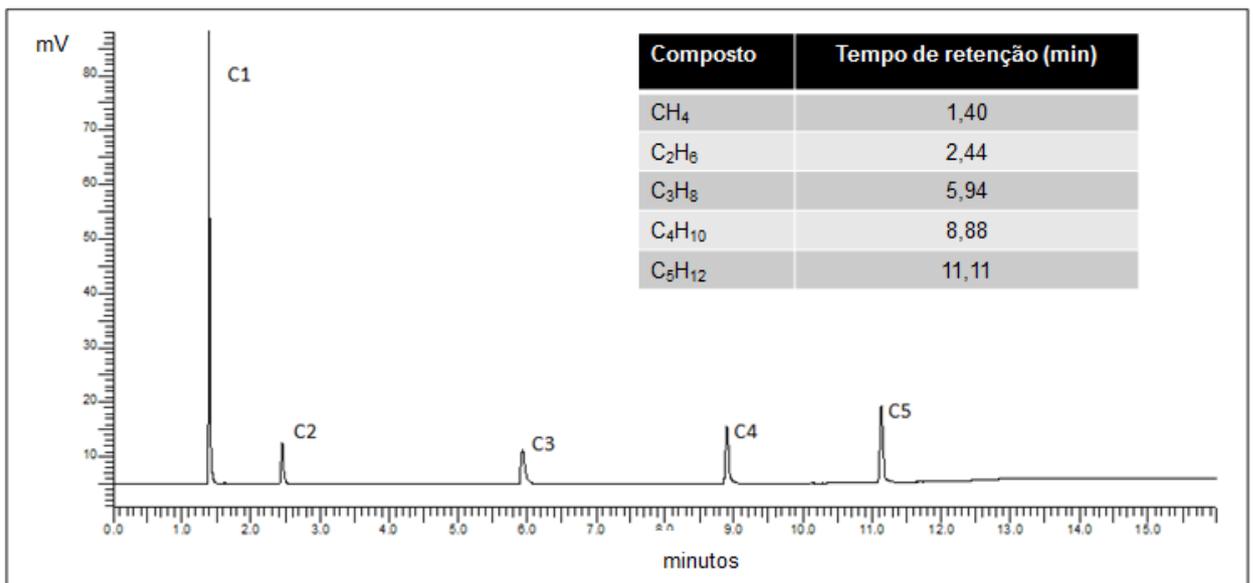


Figura 21 - Cromatograma do padrão C (hidrocarbonetos leves).

No caso da mistura padrão A, foram realizadas várias curvas de calibração. A diversidade de concentrações encontradas, tanto de  $CO_2$  quanto  $CH_4$ , nas amostras reais (Mina A), foi a principal razão para tal procedimento. Além disso, foi realizada uma investigação de parâmetros cromatográficos com objetivo de aperfeiçoar o método de identificação e de quantificação dos gases analisados. O *split* e a

atenuação foram os principais parâmetros modificados. Estas variantes nos permitem melhorar o sinal do cromatograma, possibilitando uma análise mais precisa. A Figura 22, a seguir, representa o cromatograma do padrão A.

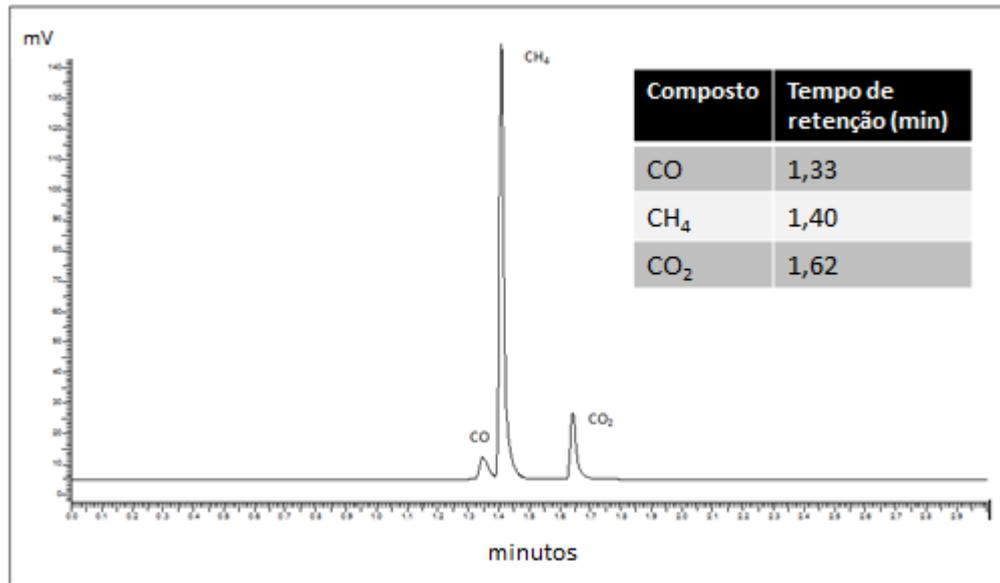


Figura 22 - Cromatograma do padrão A.

Para uma melhor compreensão, a seguir, serão dispostos cromatogramas do padrão A com mesmo fator de diluição, construídas usando diferentes parâmetros. Vejamos:

**Caso 1:** Estes cromatogramas foram construídos utilizando o padrão A diluído 100 vezes. O método usado foi isotérmico, com temperatura de forno e detector em 50<sup>o</sup>C (isoterma) e 350<sup>o</sup>C, respectivamente. Os parâmetros alterados foram: *split* e atenuação.

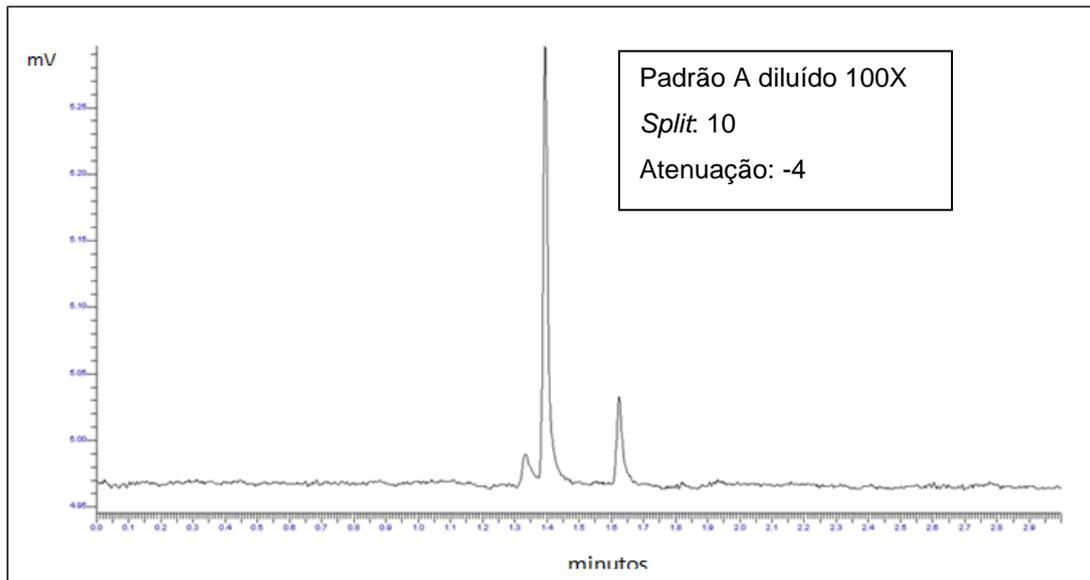


Figura 23 - Cromatograma do padrão diluído 100 vezes.

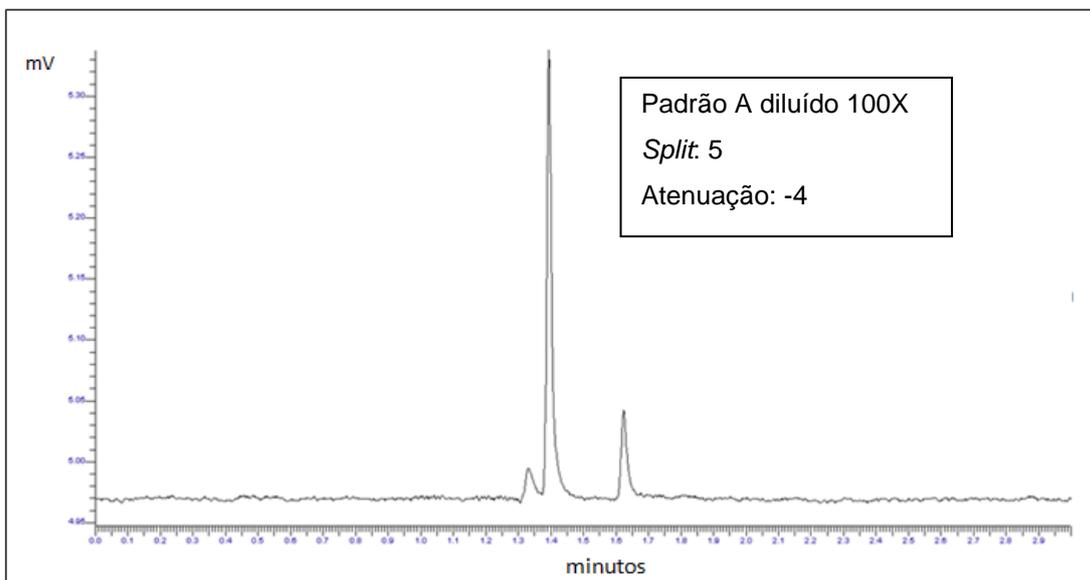


Figura 24 - Cromatograma do padrão diluído 100 vezes.

Nesta primeira comparação percebe-se que quando trocamos o split de 10 para 5, ocorre uma melhora na linha de base do cromatograma.

**Caso 2:** Foram utilizados o mesmo padrão, porém com diferentes fatores de diluição e exatamente os mesmos parâmetros. Neste caso percebe-se que nas amostras menos diluídas, usando os mesmos parâmetros, obtivemos um cromatograma mais limpo, com uma linha de base sem ruídos.

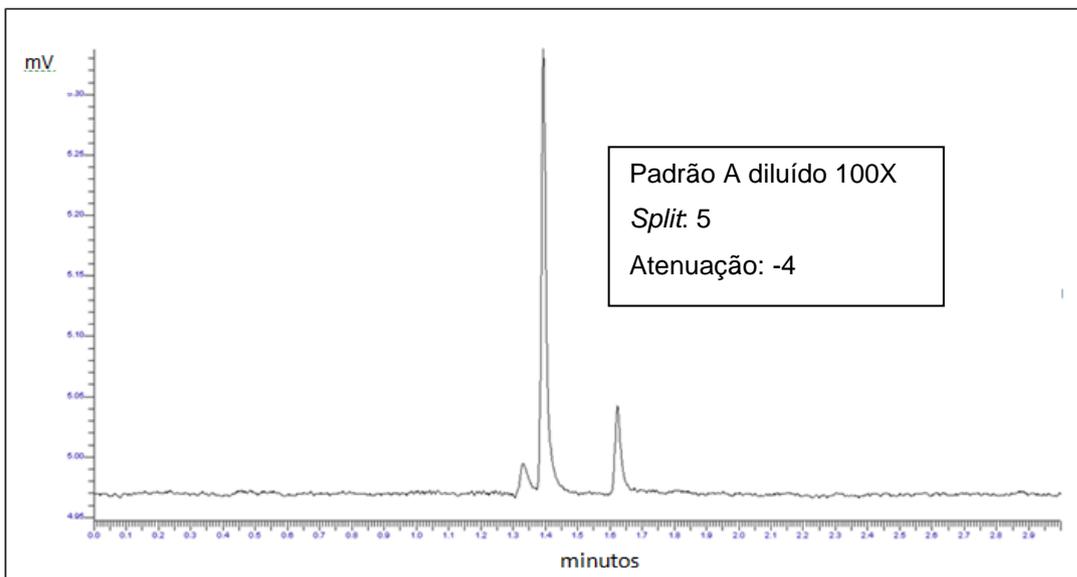


Figura 25 - Cromatograma do padrão diluído 100 vezes.

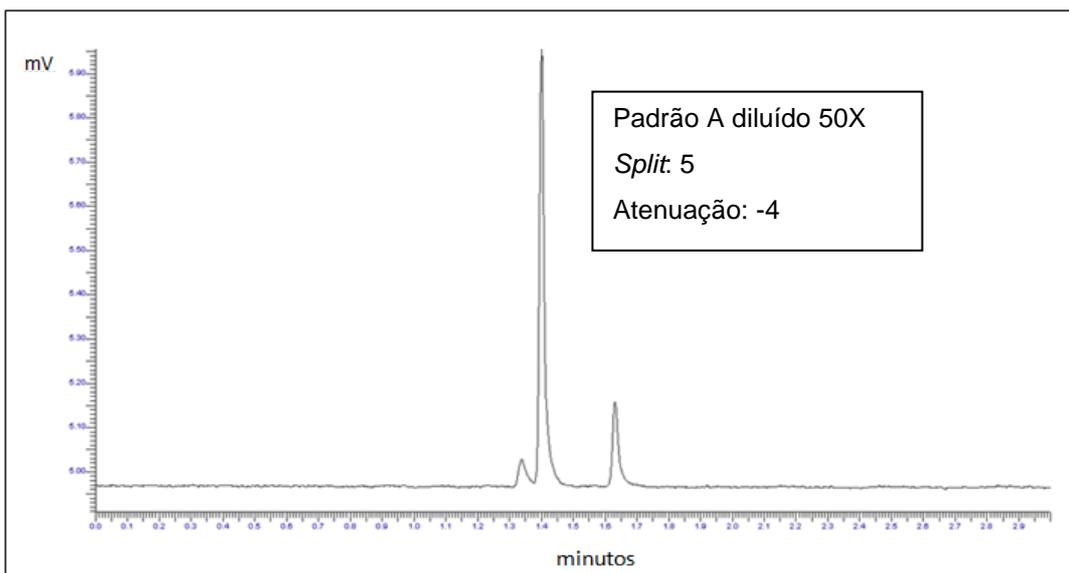


Figura 26 - Cromatograma do padrão diluído 50 vezes.

Os gráficos a seguir (Figuras 27, 28 e 29), retratam a curva de calibração do padrão A concentrado. Esta curva foi obtida através de um gráfico da área do pico dos gases versus o número de mols dos mesmos. Outros gráficos, com diferentes diluições para o padrão A, bem como os parâmetros cromatográficos utilizados na construção de cada curva, podem ser encontrados nos anexos deste trabalho.

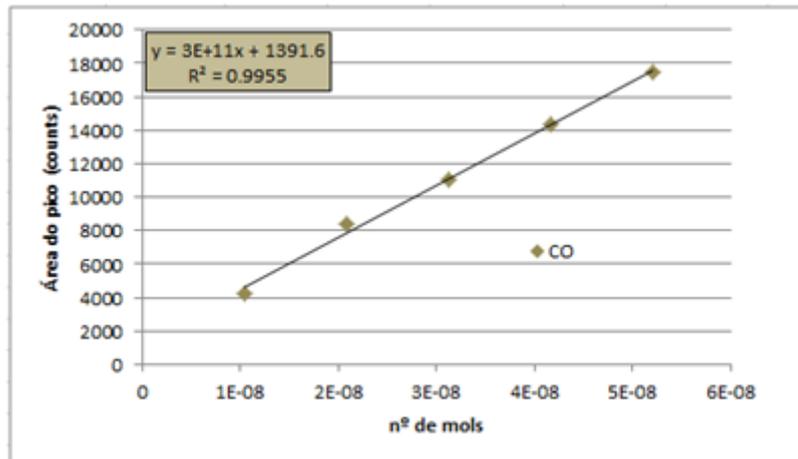


Figura 27 - Curva de calibração de CO do padrão A.

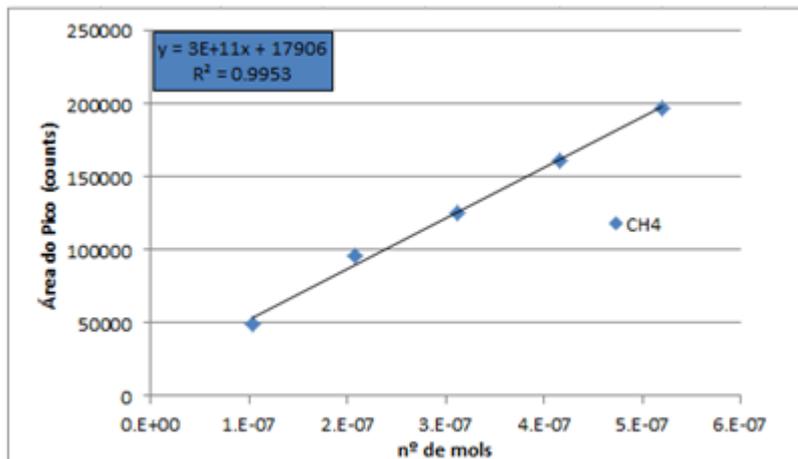


Figura 28 - Curva de calibração de CH<sub>4</sub> do padrão A.

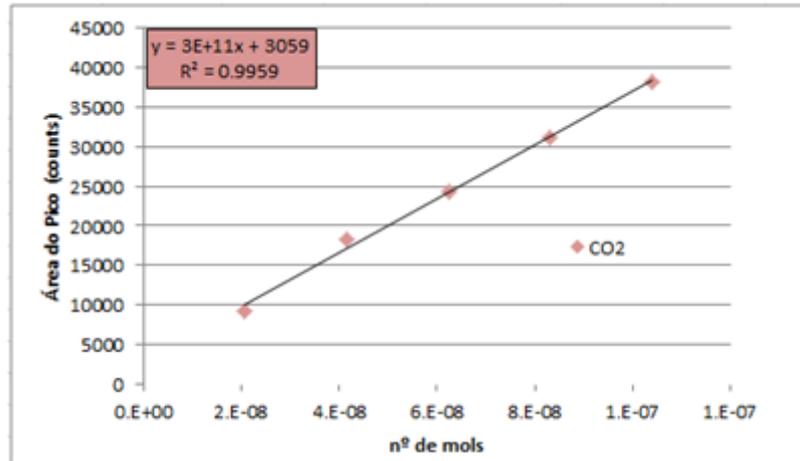


Figura 29 - Curva de calibração de CO<sub>2</sub> do padrão A.

Verifica-se uma boa linearidade para os três ( $R^2 > 0,99$ ) gráficos. Segundo, BRITO *et al.* (2003) e RIBANI *et al.* (2004), a linearidade refere-se à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais a concentração da substância em questão dentro da faixa analítica especificada. Tendo em vista os percentuais do padrão utilizado (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, 5%, 1% e 0,5%, respectivamente), as concentrações se mantêm de forma bastante proporcional.

Foi construída uma curva de calibração do padrão D diluído 4000 vezes com o objetivo de garantir a eficiência do metanador para o CO<sub>2</sub>, uma vez que o detector utilizado foi o DIC equipado com metanador. O cromatograma referente a esta curva pode ser visto na Figura 30.

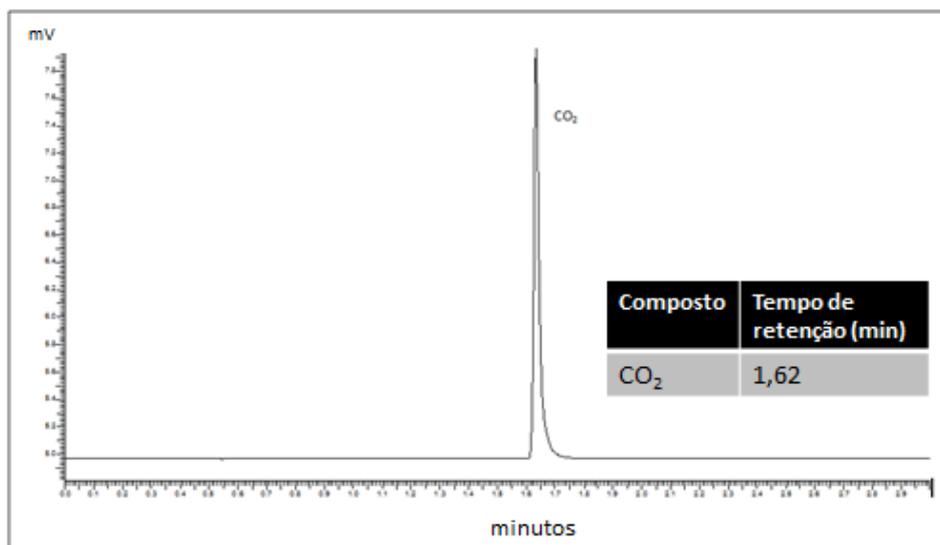


Figura 30 - Cromatograma do padrão D.

Este cromatograma comprova a capacidade de conversão de CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub>, do metanador. Esta confirmação pode ser feita uma vez que utilizando o mesmo método cromatográfico, verifica-se o pico de CO<sub>2</sub> no seu tempo de retenção característico. Este procedimento foi realizado mais de uma vez e sempre após as injeções de amostras da mina, pois o gás de mina pode conter compostos sulfurosos que podem comprometer o funcionamento do metanador.

### 5.2. Avaliação da reutilização dos Vacutainers®

A partir dos testes de reutilização dos Vacutainers, verificou-se o baixo percentual de 43% de tubos Vacutainers® que mantiveram o vácuo satisfatório, o que impossibilita a reutilização dos mesmos.

### 5.3. Avaliação da eficiência da amostragem de gases utilizando Vacutainers®

Para os cálculos de eficiência dos Vacutainers® foi organizada a Tabela 6. Nesta podemos observar o comportamento do processo de vácuo bem como sua permanência nos Vacutainers®, em diferentes períodos de tempo.

**Tabela 6 - Tabela comparativa da permanência de vácuo em tubos Vacutainers®**

Tempo de armazenamento	Vacutainers® novos com vácuo de fábrica	Massa de água (g)	Vacutainers® limpos com vácuo realizado em laboratório	Massa de água (g)
<b>1 hora</b>	VC 1	3,9472	VC 13	4,9801
	VC 2	4,2426	VC 14	0,1916
	VC 3	4,3025	VC 15	4,5963
<b>24 horas</b>	VC 4	4,1597	VC 16	4,0621
	VC 5	4,2241	VC 17	0,7179
	VC 6	4,2301	VC 18	4,0343
<b>48 horas</b>	VC 7	4,1986	VC 19	4,6919
	VC 8	4,2549	VC 20	4,9828
	VC 9	4,1852	VC 21	4,7723
<b>168 horas (7 dias)</b>	VC 10	4,1763	VC 22	5,1234
	VC 11	4,1230	VC 23	4,6102
	VC 12	4,1705	VC 24	4,5143
<b>Valor médio</b>		<b>4,1846</b>		<b>4,6368*</b>

\*Valor médio excluindo os vacutainers 14 e 17 que não tiveram bons resultados.

Estes ensaios demonstraram que em 83% dos tubos testados o volume interno médio de água introduzida foi de aproximadamente 4,6mL, volume este maior que o vácuo produzido pelo fabricante que é de 4,2mL. Além disso, os testes demonstraram que a maioria dos tubos avaliados manteve o vácuo pelo período testado (1 hora, 2, 3 e 7 dias). Os dois únicos Vacutainers<sup>®</sup> que tiveram problemas foram nas primeiras 24 horas, o que leva a crer que a falha ocorreu no momento do processo de vácuo e não na manutenção do mesmo. A partir deste experimento se utilizou os Vacutainers<sup>®</sup> em coletas reais no jardim do prédio 12B da PUCRS.

Os valores médios de concentração encontrados para CO<sub>2</sub> acumulados e armazenados dentro de tubos Vacutainers<sup>®</sup> podem ser observados na Tabela 7, bem como os valores das análises realizadas no momento das coletas, representada como seringa. Quando comparados os valores médios dos Vacutainers<sup>®</sup> com os valores detectados nas seringas é possível perceber uma proximidade entre eles.

Para este ensaio foram utilizados 15 Vacutainers<sup>®</sup> previamente evacuados (24 horas de antecedência). Não foi detectado presença de gás metano. Os parâmetros cromatográficos utilizados neste experimento foram: detector DIC, temperatura de forno 50<sup>0</sup>C, em isoterma, temperatura do detector 350<sup>0</sup>C, *split* 0 e atenuação -4.

**Tabela 7 - Armazenamento e acúmulo de CO<sub>2</sub> em Vacutainers<sup>®</sup>**

Horário da coleta	Coletor	Concentração Média de CO <sub>2</sub> (ppm)	Desvio Padrão
14:20	seringa	334	
14:20	Vacutainer <sup>®</sup>	354	± 10
14:50	seringa	381	
14:50	Vacutainer <sup>®</sup>	395	± 7
15:20	seringa	403	
15:20	Vacutainer <sup>®</sup>	402	± 0,5
15:50	seringa	406	
15:50	Vacutainer <sup>®</sup>	405	± 0,5
16:20	seringa	390	
16:20	Vacutainer <sup>®</sup>	343	± 23,5

A comparação entre as concentrações de CO<sub>2</sub> das amostras entre a seringa e os Vacutainers<sup>®</sup> se mostra bastante semelhante, conferindo reprodutibilidade de

valores. Na primeira hora verifica-se um pequeno acúmulo de CO<sub>2</sub>. Isso se deve ao fato de decomposições orgânicas estarem ocorrendo no solo, produzindo dessa maneira CO<sub>2</sub> (VALENTINI, 2004). Após duas horas de acúmulo percebe-se, de forma inesperada, uma pequena redução na concentração de CO<sub>2</sub>, principalmente no Vacutainer<sup>®</sup>. Na primeira e na segunda coleta, após 30 minutos observa-se valores mais baixos para as análises feitas diretamente pela seringa, mesmo tendo o cuidado de fechar a ponta de seringa com um septo esta provável perda de amostra pode ter ocorrido no momento do deslocamento até o equipamento, uma vez que a campânula estava instalada no jardim da universidade.

#### **5.4. Ensaio preliminares do sistema acumulador de gases**

##### **5.4.1. Acúmulo de gases emitidos do solo do jardim da PUCRS**

Foram realizados alguns testes de acúmulo de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> emitidos do solo, utilizando uma campânula de coleta instalada no pátio do prédio 12B da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS).

As análises foram realizadas por cromatografia a gás com detector de ionização de chama equipado com metanador, ao longo de 28 dias de acúmulo. Os resultados obtidos mostraram um aumento de cerca de 1000% na quantidade de CO<sub>2</sub> acumulado (Tabela 8). No caso do gás metano não foi possível calcular o aumento durante o experimento, pois houve uma variação muito diferente em cada análise. Talvez este comportamento se deva ao fato das concentrações de CH<sub>4</sub> ser muito baixas, o que possibilita maior erro nas coletas e análises. Outro fator importante foram as diferenças na temperatura ambiente e do solo, uma vez que esta análise foi realizada no inverno com baixas temperatura e muitas oscilações diárias. Estas variações puderam ser observadas nos dados fornecidos pelo equipamento registrador de dados, *FieldLogger*, instalado junto à campânula (Apêndice 3).

**Tabela 8 - Valores de CO<sub>2</sub> acumulado na campânula instalada no pátio do prédio 12B, da Faculdade de Química da PUCRS.**

Tempo (dias)	Concentração de CO <sub>2</sub> (ppm)	(%) Variação
0	485	
4	2676	552
7	3374	696
11	3844	793
14	5261	1085
25	4969	1025
28	5364	1106

#### 5.4.2. Acúmulo de gases emitidos em pilha de rejeitos e mata ciliar

No monitoramento realizado nas áreas de estudo em Santa Catarina, com coletas diárias feitas em Exetainers<sup>®</sup> e Vacutainers<sup>®</sup>, o acúmulo de gás nas campânulas resultou em baixas concentrações de CH<sub>4</sub>, que se manteve praticamente constante. No solo da área de mata ciliar os valores se mantiveram entre 1,4 e 2,6ppm, enquanto que na pilha de rejeitos e estéreis de carvão os valores ficaram entre 1,4 e 2,4ppm. O ar ambiente analisado apresentou valores de 1,4ppm. Com os valores apresentados pode-se inferir que na pilha de rejeitos e estéreis de carvão, provavelmente está ocorrendo o processo de depuração natural, com relação às emissões de CH<sub>4</sub>, o que era esperado uma vez que o rejeito foi depositado há muito tempo, cerca de cinco décadas.

Os valores de CO<sub>2</sub> obtidos nos pontos de coleta na mata ciliar e na pilha de rejeitos e estéreis de carvão podem ser observados nas Figuras 31 e 32.

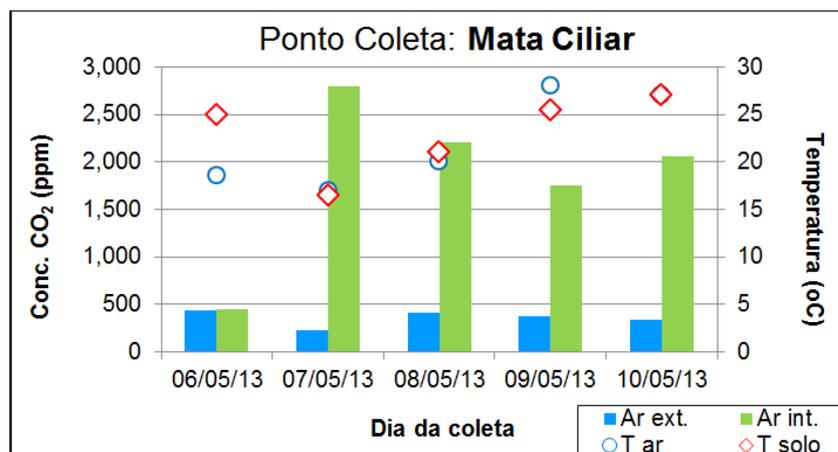


Figura 31 - Concentração de CO<sub>2</sub> encontrada na Mata Ciliar.

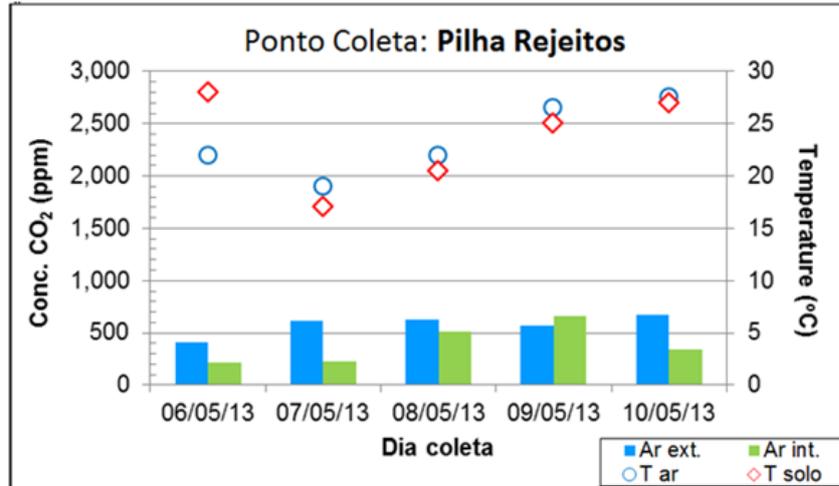


Figura 32 - Concentração de CO<sub>2</sub> encontrada na pilha de rejeitos.

Na mata ciliar (formação vegetal localizada nas margens dos rios, córregos, lagos, represas e nascentes), observa-se um aumento significativo na concentração de CO<sub>2</sub>, o que é esperado devido à respiração do solo proveniente das degradações orgânicas. O contrário se verifica na Figura 32, onde a concentração de CO<sub>2</sub> praticamente não varia nas primeiras 24 horas, isto porque na pilha de rejeitos praticamente não há esse tipo de emissão.

No primeiro caso, no ar externo, as concentrações de CO<sub>2</sub> se mantiveram abaixo de 500ppm, caracterizando baixa poluição na região analisada. Diferentemente na pilha de rejeitos onde a concentração de CO<sub>2</sub> ultrapassa este valor na maioria das análises. Isto pode indicar que o local ainda não está completamente recuperado, visto que a alta concentração de CO<sub>2</sub> que é um bom indicador de poluição.

### 5.5. Análises comparativas dos coletores com amostras reais de uma mina de carvão subterrânea

Estas amostras foram obtidas utilizando como coletores: sacos tipo Tedlar<sup>®</sup>, Exetainers<sup>®</sup> e Vacutainers<sup>®</sup> previamente preparados. Para as coletas com os sacos tipo Tedlar<sup>®</sup> foi utilizado um amostrador sequencial. No caso dos Exetainers<sup>®</sup> e Vacutainers<sup>®</sup>, houve um processo prévio de vácuo, através da linha de vácuo, já descrita no item 4.1 deste trabalho.

Para facilitar e otimizar a construção da tabela a seguir (Tabela 9), foram utilizadas as siglas TA, EX e VC, que significam respectivamente, Tedlar<sup>®</sup>, Exetainer<sup>®</sup> e Vacutainer<sup>®</sup>. Os valores descritos na Tabela 9 são médias calculadas a partir de replicatas de cada coletor.

**Tabela 9 - Tabela comparativa de diferentes tipos de coletores e concentrações encontradas em uma mina subterrânea (médias, n = 3)**

Local de coleta / Coletor	Média CO (ppm)	dp CO	Média CH <sub>4</sub> (ppm)	dp CH <sub>4</sub>	Média CO <sub>2</sub> (ppm)	dp CO <sub>2</sub>
<b>Entrada da ventilação A</b>	<b>26</b>				<b>375</b>	
TA	27	± 2	*n.d.	-	427	± 20
VC	25	± 7	*n.d.	-	341	± 26
<b>Retorno da ventilação A</b>	<b>34</b>		<b>110</b>		<b>488</b>	
TA	37	± 8	117	± 6	520	± 8
VC	28	± 1	95	± 2	424	± 21
<b>Retorno da ventilação B</b>	<b>35</b>		<b>129</b>		<b>446</b>	
EX	37	± 7	124	± 6	546	± 19
TA	37	± 0	159	± 12	535	± 14
VC	34	± 9	122	± 12	350	± 32

\*n.d.: não detectado pelo método utilizado.

Para facilitar a comparação dos dados foi utilizado o Teste t, que é um teste de hipótese que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese. Neste caso para comparar duas amostras pareadas (mesma amostra em coletores diferentes), utilizou-se o Teste t não pareado ( $p < 0,05$ ). Segundo Teste t não pareado, se o valor de  $t_{\text{experimental}}$  for maior que o valor de  $t_{\text{teórico}}$ , os valores são estatisticamente diferentes. No entanto, se  $t_{\text{experimental}}$  for menor que o  $t_{\text{teórico}}$  os valores são estatisticamente iguais. A aplicação deste teste pode ser observado na Tabela 10.

**Tabela 10 - Teste t para comparar os coletores Tedlars® e Vacutainers®**

AMOSTRA	Texperimental	Grau liberdade	Tteórico <sub>95%</sub>
Retorno Vent. A (CO)	1.26	4	2,78
Retorno Vent. B (CO)	1.65	4	2,78
Entrada Vent. A (CO)	2.53	6	2,45
AMOSTRA	Texperimental	Grau liberdade	Tteórico <sub>95%</sub>
Retorno Vent. A (CO <sub>2</sub> )	6.60	4	2,78
Retorno Vent. B (CO <sub>2</sub> )	5.64	4	2,78
Entrada Vent. A (CO <sub>2</sub> )	5.51	6	2,45
AMOSTRA	Texperimental	Grau liberdade	Tteórico <sub>95%</sub>
Retorno Vent. A (CH <sub>4</sub> )	4.46	2	4,30
Retorno Vent. B (CH <sub>4</sub> )	2.99	4	2,78

Ao analisar a Tabela 10, verifica-se que quando comparado os valores de CO encontrados para os Tedlars® e Vacutainers®, no retorno da ventilação A e B, segundo o teste aplicado, podem ser considerados estatisticamente iguais. No caso da entrada de ventilação A, apesar de muito próximo, o valor  $t_{\text{experimental}}$  encontrado é maior que o valor  $t_{\text{teórico}}$ . Isso confere uma diferença estatística entre os valores.

Para os valores de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, segundo o Teste t não pareado, os valores não podem ser considerados estatisticamente iguais. Ao examinar os resultados encontrados para o gás metano, os valores não são muito diferentes, apesar de o Teste t não considerá-los estatisticamente iguais, pode-se dizer que há uma proximidade entre eles.

Como o teste de comparação entre Tedlars® e Vacutainers® ficaram confusos, foram realizados testes de eficiência para os Vacutainers® para armazenamento de padrões gasosos, com objetivo de confirmar estes resultados. Estes testes comprovaram que os Vacutainers® não são capazes de reproduzir quantitativamente o padrão A, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, após períodos de 1 e 5 dias de armazenamento. Na Tabela 11, este comportamento pode ser constatado. Vale lembrar que os gases analisados estão em concentrações bastante elevadas, ao contrário das análises de amostras reais. Neste teste percebe-se que logo no

primeiro dia há uma variação importante nos valores de concentração de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

**Tabela 11 - Tabela comparativa de eficiência para Vacutainers®**

Tempo de armazenamento	Concentração de CO (ppm)	Média CO	dp CO	Concentração de CH <sub>4</sub> (ppm)	Média CH <sub>4</sub>	dp CH <sub>4</sub>	Concentração de CO <sub>2</sub> (ppm)	Média CO <sub>2</sub>	dp CO <sub>2</sub>
1 dia	5425			59967			8115		
1 dia	5389	5381	40	60338	60106	165	8166	8109	49
1 dia	5329			60014			8046		
5 dias	5735			63201			7301		
5 dias	5166	5451	233	57466	60230	2346	6804	7082	207
5 dias	5452			60022			7141		
coletado no dia	5903			66480			9965		

No entanto, verifica-se que em ambos os testes os Vacutainers® permitiram uma análise qualitativa dos gases estudados, pois possibilitou a identificação destes componentes tanto na amostra real quanto no padrão A.

#### **5.6. Análises das concentrações de metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono em Mina de Carvão**

A Tabela 12 mostra os valores encontrados para amostras reais de uma mina de carvão subterrânea de uma empresa catarinense, neste trabalho chamada de Mina A. Para a construção desta tabela foram utilizados os valores fornecidos pelos Tedlars®. Será dada ênfase ao gás metano por ser o gás de interesse deste estudo.

**Tabela 12 - Dados de concentração de metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono no ar de mina de carvão, coletado em diferentes pontos na Mina A.**

Local da coleta	CO			CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		
	ppm	±	dp	ppm	dp	ppm	±	dp
<b>Entrada A</b>	28	±	0.17	n.d.		323	±	2.23
<b>Entrada B</b>	29	±	3.25	n.d.		335	±	16.09
<b>Retorno da ventilação A</b>	37	±	8.12	117	± 0.69	519	±	8.29
<b>Entrada da ventilação A</b>	27	±	2.75	n.d.		427	±	27.70
<b>Retorno da ventilação B</b>	35	±	3.09	143	± 21.13	533	±	2.41
<b>Entrada da ventilação B</b>	25	±	3.93	n.d.		358	±	6.15
<b>Retorno principal</b>	50	±	3.89	213	± 9.99	706	±	25.16
<b>Emanação de Gases A</b>	104	±	20.81	18006	± 864.94	2646	±	206.67
<b>Emanação de Gases B</b>	83	±	15.19	15289	± 144.10	2159	±	7.81

\* n.d.: abaixo do limite de detecção do método.

O gás metano (encontrado no gás natural) em minas de carvão é inflamável, os riscos são de asfixia ou de explosão se estiver misturado com o ar, como nas minas de carvão. Quando a concentração de gás metano chega a 5% há risco de explosão (TORRES e GAMA, 2005). Na mina em questão, este valor chegou a 1,8%, na área de emanção de gases, o que não representa risco de explosão. Todavia, esta concentração é bastante alta, o que é esperado, uma vez que neste ponto são emitidos os gases liberados durante o processo de mineração.

Nas análises dos gases encontrados nas duas entradas da Mina A, não foi detectado gás metano e nenhum hidrocarboneto leve, através do método utilizado. Os valores médios encontrados para CO e CO<sub>2</sub> foram 28ppm e 323ppm, respectivamente. As medidas realizadas no retorno da ventilação em dois pontos distintos demonstram valores de CH<sub>4</sub> variando entre 117 e 143ppm. No caso do CO<sub>2</sub> estes valores ficaram entre 519 e 533ppm. No retorno principal da mina os valores encontrados para CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, foram, respectivamente, 50, 706 e 213ppm.

Nas áreas de emissão de gases da Mina A, verificou-se uma maior concentração de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, por esta razão foram construídas curvas de calibração para o padrão A, diluído 10 vezes, utilizando o método V3 (Apêndice 5). A faixa de concentração encontrada para o CH<sub>4</sub> foi de 15.289 a 18.006ppm. Possivelmente esta concentração de metano mais elevada deve-se a falhas geológicas que permitem a migração do metano de camadas de carvão mais profundas. Este valor indica uma proximidade ao limite de explosão do metano, chamando atenção para a necessidade de um controle mais periódico. Já a faixa de concentração de CO<sub>2</sub> verificada foi de 2159 a 2646ppm.

O aumento na concentração de CO<sub>2</sub>, cerca de 7 vezes em relação a entrada de ventilação, é, possivelmente, proveniente além da mineração, dos motores de equipamentos utilizados no interior da mina. Neste caso, 5 LHDs (*Load Haul Dumper*) movidas a diesel, 5 carros e 3 tratores. A presença de motores pode também explicar o aumento de CO ao longo do sistema de ventilação da Mina.

No Brasil as normas regulamentadoras, NR15 e NR22, estabelecem as concentrações máximas permitidas destes gases, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Segundo a NR 15 o nível máximo aceitável de monóxido de carbono, definido, é 50ppm o que equivale a 0,005%. No caso do CO<sub>2</sub> o limite tolerável segundo a norma, é 0,39% em volume ou 3900 ppm. Para o metano, a norma seguida é a NR-22, que diz que a concentração de metano no ambiente de trabalho deve ser menor que 1%. Nas áreas de emissão de gases A e B, os valores de CO e de CH<sub>4</sub> estão acima dos valores permitidos por lei.

Segundo SILVA *et al.* (2010), os altos níveis de metano em áreas de emissão são provavelmente devido a proximidade de zonas de falhas, regiões onde, mesmo sem atividade de mineração, a emissão de metano é bastante intensa. Neste estudo, um dos únicos realizados nesta área, foi verificado níveis de metano variando na gama de 3ppm a 27%, o que mostra uma variação bastante ampla. Foram também avaliadas as concentrações de hidrocarbonetos leves, em três minas subterrâneas e apenas em uma mina foi verificado a presença de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, na faixa de 1 a 50 ppm, o que indica que a presença de destes compostos não é muito comum em minas subterrâneas (SILVA, 2010). Em relação às concentrações de CH<sub>4</sub>,

quando comparados a faixa verificada neste trabalho, de 117ppm a 1,8%, pode se considerar que a concentração de gás metano na Mina analisada é mediana.

Em minas de carvão típicas americanas, chamadas “*gassy mines*”, o ar de ventilação pode conter 0,1 a 1% de metano, enquanto que o gás drenado antes da mineração pode conter de 60% a 95% deste gás. Em ambos os casos o metano pode ser capturado e utilizado como fonte alternativa de energia (KARACAN, 2009).

Na China onde, em 2007, já existiam 40 projetos ativos de recuperação e utilização de metano em minas ativas, os percentuais mínimos necessários para o uso variam de 0,5 a 1% (IEA, 2009).

Segundo os resultados obtidos neste estudo a recuperação do metano seria possível na área de emanção, uma vez que a concentração de metano constatada foi de 1,8%. Atualmente equipamentos (microturbinas) são capazes de utilizar metano de ar de ventilação em concentrações igual e algumas vezes inferior a 1% (EPA, 2003 – *Coalbed Methane Extra*).

## 6. CONCLUSÕES

- Apesar de manter o vácuo realizado em laboratório, o uso de Vacutainers<sup>®</sup> como coletores de gases não se mostrou eficiente para análises quantitativas, quando o percentual de erro aceito for 5%. Os testes não apresentaram boa reprodutibilidade principalmente quando se trabalhou com concentrações elevadas. No entanto, o uso destes coletores se mostrou eficaz nas análises qualitativas, onde em todos os testes foi possível detectar os gases armazenados. Quando comparados aos Tedlars<sup>®</sup> e Exetainers<sup>®</sup>, que são métodos de coleta já validados, os Vacutainers<sup>®</sup> não reproduziram bons resultados para a quantificação de metano e dióxido de carbono. Contudo, aceitando um percentual de erro de 5%, se mostrou eficiente para o monóxido de carbono nas análises de amostras reais em mina de carvão.

- A implementação e adequação de métodos analíticos permitiram a análise simultânea de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos leves (C2 a C5). Parâmetros experimentais como: temperatura do forno (modo isotérmico e com gradiente de temperatura) e razão de fluxo (*split*) foram avaliados na busca por melhores condições analíticas. Foram obtidas curvas de calibração em diferentes faixas de concentração (10 ppm a 20.000 ppm) que permitiram a quantificação dos compostos de interesse. O desempenho do método analítico usado apresentou seletividade e linearidade permitindo a quantificação das amostras avaliadas.

- As campânulas desenvolvidas se mostraram adequadas para os testes de acúmulo de gases em solo e em pilhas de rejeitos de carvão. Os resultados referentes aos testes em solo indicaram um acúmulo de CO<sub>2</sub> após algumas horas de instalação da campânula. Não foi possível detectar presença de CH<sub>4</sub> através do método analítico utilizado. Nas análises referentes às pilhas de rejeito foi possível constatar que, pelos baixos valores encontrados para CO<sub>2</sub> (<500ppm) dentro da

campânula, a área ainda não foi totalmente recuperada, principalmente quando comparamos com os valores encontrados para mata ciliar em que os valores de CO<sub>2</sub> ultrapassam 1.500ppm.

- A realização da coleta e da análise de gás de mina subterrânea de carvão através do método proposto mostrou ser adequado na determinação da presença de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. As condições de armazenamento utilizadas mantiveram as características originais das amostras. Além do metano não foi verificada a presença de hidrocarbonetos leves em nenhuma amostra. A presença de metano foi somente verificada nos retornos de ventilação (117 e 213 ppm) com o maior valor observado no retorno principal da mina. Por outro lado, na área de emissão de gases a concentração de metano chegou a 1,8 %, valor que alerta para a necessidade de monitoramento periódico, visando garantir a segurança na mina. Porém, esses níveis de metano indicam potencial para recuperar e utilizar este gás como fonte de energia. Cabe, entretanto, destacar a presença de maiores concentrações de monóxido de carbono (104 ppm) e dióxido de carbono (2.646 ppm) na área de emissão, podem dificultar o aproveitamento do metano.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMAGNO, B. V., YOSHIDA, T. Short Communication. **Plant and Soil**, 47, p.239-244, 1977.

ANTUNES, P. As marcas do passado que não podem ser esquecidas. **Brasil Mineral - Edição Especial Mineração e Meio Ambiente**, nº 228, p. 32-37, 2004.

APEX ENERGY NL, Resources Disponível em: <<http://www.apexenergy.com.au/about-cmg-csg/>>. Acesso em: 21 maio 2014.

ASTM, Standard Classification of Coals by Rank, D388-12, USA, 1970. 7p.

ATKINS, P., SHRIVER, D. **Química Inorgânica**. Bookman, 2008. 848p.

AUERBACH, S. M; CARRADO, K. A; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 585p.

AUSTRALIA. Australian Bureau of Agricultural Economics and Resources. ABARES. 2008, Disponível em: <<http://www.daff.gov.au/abares/publications>>. Acesso em: 17 outubro 2012.

BORGES, I. L. **Processo de Adequação Ambiental na Indústria Carbonífera: Estudo de Caso sobre a Implantação de um Sistema de Gestão Ambiental**. Rio de Janeiro. 2004. 125 p. Dissertação de Mestrado. PPE/COPPE/UFRJ, Brasil.

BRAGA, A. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p.178-188, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 2ª ed. Brasília: ANEEL, 2005, Disponível em <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: 16 agosto 2012

BRASIL, Plano Nacional de Energia 2030 / Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME, 2007. 157p.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. DNPM. Anuário Mineral de 2005. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>> Acesso em: 15 novembro 2012.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2011. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo>> Acesso em: 18 dezembro 2012.

BRASIL. Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. Disponível em: < <http://www.siecesc.com.br/>>. Acesso em: 17 agosto 2012.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e Discussão. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-130, 2003.

CASTELLAN, G.W. **Adsorção sobre sólidos: in Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, 1978.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.49, p. 1095-1101, 2004.

CARVALHO, C.H.B. Oportunidades de Negócios no Setor Elétrico com Uso do Carvão Mineral Nacional. Apresentação EPE, 2005.

CARDOTT, B. J. Oklahoma Coal Bed Methane Workshop. **Oklahoma Geological Survey**, Open-File Report, 6-1999.

CARPENTER, A.M. **Coal classification.**, London: IEA Coal Research, 1988. 104p.

CHENG, Y.P.; WANG, L.; ZHANG, X. L. Environmental Impact of coal mine methane emissions and responding strategies in China. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p 157-166, 2011.

CLAYTON, J.L. Geochemistry of coalbed gas; a review. **International Journal of Coal Geology**, v. 35, p. 159-173, 1998.

COBB J. C. Coalbed Methane. **Fact Sheet**, nº 02, 2003.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006. 453p.

COMPANHIA RIO-GRANDENSE DE MINERAÇÃO. Disponível em <<http://www.crm.rs.gov.br>> Acesso em 10 outubro 2012.

COSTA, F. S.; GOMES, J.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**. v.36, n.2 , 2006.

DANTAS, T. L. P.; **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Santa Catarina. 2009. 172p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

DEGANI, A. L.; CASS, Q. B.; VIERA, P. C. Cromatografia: um Breve Ensaio. **Química Nova na Escola**. n.7, 1998.

DERMAUT, J.; GEERAERT, B. E. A. A Better Understanding of Greenhouse gas Emissions for Different Energy Vectors and Applications. **World Energy Council**, Brussels, 2005.

ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE, **Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines**, New York and Geneva: Energy Series nº 31, 2010. 86p.

EMPRESA DE ENERGIA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional. 2011, Ministério de Minas e Energia - MME. Disponível em: <[http://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2011.pdf](http://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf)> Acesso: 21 outubro 2012.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Coalbed Methane Extra. Fall, 2003. 8p.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency, EPA. Disponível em <<http://http://www.epa.gov/>>. Acesso em 10 agosto 2012.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency, USEPA. **Identifying Opportunities for Methane Recovery at U.S. Coal Mines: Profiles of Selected Gassy Underground Coal Mines, 2002-2006**, 2008. 207p.

ETTRE, L. S. Chromatography: the Separation Technique of the 20th Century, **Chromatographia**, v.51, p. 7-17, 2000.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo, Editora Edgar Blücher, 2002. 514p.

FAGUNDES, L.; GOMES, C.; **Emissões de Gases de Efeito Estufa no Setor Energético: Emissões Fugitivas na Mineração e Beneficiamento do Carvão Mineral**. Associação Brasileira de Carvão Mineral, ABCM. 2010. 81p.

FAIZ, M.; SAGHAFI, A.; SHERWOOD, N.; WANG, I. The influence of petrological properties and burial history on coal seam methane reservoir characterization, Sydney Basin, Australia. **International Journal of Coal Geology**, v. 70, p.193-208, 2007.

FAO. **Global estimates of gaseous emissions of NH<sub>3</sub>, NO e N<sub>2</sub>O from agricultural land**. Rome, 2001. 106p.

FERNANDES, P. O.; FLEMING, J. R. Dispositivo para Metanação em Análises por Cromatografia em Fase Gasosa. **Química Nova**, p.185-188, 1985.

FERREIRA, S.L., SANTOS, A. M., SOUZA, G.R. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura de diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v.31, n.3, p.539-545, 2008.

FONTES, L. C.B.; SARMENTO, S.B.S.; SPATO, M.H.F.; DIAS, C.T.S. Conservação de maçã minimamente processada com o uso de películas comestíveis. **Ciência. Tecnologia de Alimentos**. v.28, n.4, 2008.

FONTES, M.P.F. Estudo pedológico reduz impacto da mineração, **Revista da Cetesb de Tecnologia Ambiente**, p. 58-61, 1991.

FRANÇA. International Energy Agency. Energy Statistics 2005. Disponível em: <[http:// www.iea.org/stats/index.asp](http://www.iea.org/stats/index.asp)> Acesso em 18 setembro 2012.

GOLDEMERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n.59, p. 7-20, 2007.

GOMES, A. P. **Carvão do Brasil Turfa agrícola, Geologia e participação estratégica na produção de eletricidade e o meio ambiente no sul do Brasil**. Porto Alegre: EST Edições, 2002. 164p.

GOMES, A. P.; FERREIRA, J. A. F.; ALBUQUERQUE, L. F.; SÜFFERT, T. Carvão Fóssil, **Estudos Avançados**, v. 12, p. 89-106, 1998.

GUPTA, R. Advanced Coal Characterization: A Review. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 451-460, 2007.

HAMILTON, S. K.; OSTROM, N. E. Measurement of the stable isotope ratio of dissolved N<sub>2</sub> in <sup>15</sup>N tracer experiments. **Limnology and Oceanography: Methods** 5, p. 233-240, 2007.

**Handbook on Coal Bed Methane Produced Water: Management and Beneficial Use Alternatives**, Prepared by: ALL Consulting Tulsa, Oklahoma. Cd room. 2003. 322p.

HANSON, A. Natural Zeolites, Many Merits, Meagre Markets. **Industrial Minerals**, p. 40-53, 1995.

HEBBLEWHITE, B. K.; CAI, Y.I. Evaluation of the Application of the Longwall Top Coal Caving (LTCC) Method in Australia, **UNSW Mining Research Centre School of Mining Engineering**. p. 141-144, 2004.

HINSHAW, J. V.; The Flame Ionization Detector, **LCGC North America**, v. 23, 2005.

HUTCHINSON, G.L.; LIVINGSTON, G.P. Use of chamber systems to measure trace gas fluxes. In: HARPER, L.A. et al. (ed). Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change. Madison: ASA, CSSA e SSSA, p.63-78, 1993.

HUMPHRIES, P.; POULSEN, B. Geological and Geotechnical Influences on the Caveability and Drawability of Top Coal in Longwalls. In: **Coal Operators' Conference**: 2008, Austrália. Paper 4.

HÖÖK, M.; ALEKLETT, K. Historical trends in American coal production and a possible future outlook, **International Journal of Coal Geology**, v. 78, p. 201-216, 2009.

INGLATERRA. British Petroleum. Statistical Review of World Energy. 2010, Disponível em: <<http://www.bp.com>>. Acesso em 10 setembro 2012.

INGLATERRA. World Energy Council: Survey of Energy Resources. 2007, Disponível em: <[http:// www.worldenergy.org/.../ser2007\\_final\\_online\\_version\\_1.pdf](http://www.worldenergy.org/.../ser2007_final_online_version_1.pdf)>. Acesso em 21 setembro 2012.

JESUS, R. N.; ANDRADE, J. B. Determinação de Traços de CO e CO<sub>2</sub> “em linha” por Cromatografia em Fase Gasosa. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 481-483, 1998.

JONES, E. J. P.; VOYTEK M. A.; WARWICK P. D.; CORUM M. D.; COHN A.; BUNNELL, J. E.; CLARK A. C.; OREM W. H. Bioassay for estimating the biogenic methane-generating potential of coal samples, **International Journal of Coal Geology**, p. 138-150, 2008.

KAMARUDIN, K. S.; HAMDAN, H.; MAT, H. Methane Adsorption Characteristic Dependency on Zeolite Structures and Properties. In: The 17<sup>th</sup> Symposium of Malaysian Chemical Engineers, Penang, 2003.

KARACAN, C. O.; OKANDAN, E. Fracture/cleat analysis of coals from Zonguldak Basin (northwestern Turkey) relative to the potential of coalbed methane production, **International Journal of Coal Geology**, v. 44, p. 109–125, 2000.

KARACAN, C. O.; RUIZ, F. A.; COTÈ, M.; PHIPPS, S. Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction, **International Journal of Coal Geology**, v. 86, p.121-156, 2011.

KISSEL, F. M. **Handbook for Methane Control in Mining**. Pittsburgh: Research Laboratory, 2006. 127p.

KOPPE, J. C. A lavra e a indústria mineral no Brasil – Estado da Arte e Tendências Tecnológicas. In: **Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro, 2007, v.1, p. 81-102.

KOSSOY, A.; GUIGON, P. **State and trends of the carbon market**. Washington: The State and Trends of the Carbon Market 2012 received financial support from the CF-Assist Program, managed by the World Bank Institute (WBI). 2012. 133p.

KUCHTA, J. M. **Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining, and fuel-related industries: a manual.** Pittsburgh: Department of the Interior, Bureau of Mines, 1985. 84p.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa.** São Carlos: Acto, 1993. 254p.

LAXMINARAYANA, C.; CROSDALE, P. J. Controls on methane sorption capacity of Indian coals. **AAPG Bulletin**, v. 86, p. 201–212, 2002.

LEVANDOWSKI, J. H. Petrologia e Geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná. Porto Alegre. 2009. 92p. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.

LEVINE, J.R. Coalification: the evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas. In: **Law, B.E., and Rice, D.D. (eds.)**. Hydrocarbons from coal: American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, n°.38, p.39-77. 1993.

LIN, B.; LIU, J. Estimating coal production peak and trends of coal imports in China, **Energy Policy**, v. 38, p. 512-519, 2010.

MARTINEZ, S. J. Amostragem de ar com Canister. Boletim Técnico. Versão 11 de novembro de 2012. Disponível em: < [http://www.viron.com.br/pdf/metodo\\_epa.pdf](http://www.viron.com.br/pdf/metodo_epa.pdf) >. Acesso em: 20/05/2014.

MATTHIAS, A.D. ; BLACKMER, A. M.; BREMNER J. M. A simple chamber technique for field measurement of emissions of nitrous oxide from soils. **Journal of Environmental Quality**, v.9, p.251-256, 1980.

MOHR, R. J.; VORKAPIC, D.; RAO, M.B.; SIRCAR, S. Pure and Binary Gas Adsorption Equilibria and Kinetics of Methane and Nitrogen on 4A Zeolite by Isotope Exchange Technique. **Adsorption**, v. 5, p. 145–158, 1999.

MOODIE, A.; ANDERSON, J. Geotechnical Considerations for Longwall Top Coal Caving at Austar Coal Mine. In: **11<sup>th</sup> Underground Coal Operators' Conference: 2011**, Wollongong. Wollongong University of & the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p. 29-39.

MORAES, E.; MACHADO, N. C.; PERGHER, S. B. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p.63-69, 2003.

MÜLLER, A.A. *et al.* **Perfil Analítico do Carvão**. 2ª ed. Departamento Nacional da Produção Mineral. Porto Alegre, 1987, cap. 1, p.11-24.

NALBANDIAN, H. Expert systems and quality of coal in power generation. **IEA Clean Coal Centre**. Londres: IEA, 2011. 66p.

NOGUEIRA, J.M.F. Mikhaul S. Tswett: Um Legado para cromatografia Moderna. **Sociedade Portuguesa de Química**, revista nº 100, p.51-58, 2006.

OJEIFO, E.; ABAA, K.; ORSULAK, M.; PAMIDIMUKKALA, P. K.; SIRCAR, S.; SHARMA, S.; VATSA, T. **Coalbed Methane: Recovery & Utilization in North Western San Juan, Colorado**. Department of Energy and Mineral Engineering Penn State University. 2010. 62p.

ÖZFIRAT, M. K.; ŞİMŞİR, F.; GÖNEN, A. A Brief Comparison of Longwall Methods Used at Mining of Thick Coal Seams. In: **The 19<sup>th</sup> International Mining Congress and Fair of Turkey: 2005**, Turquia. p. 141-144.

PAYRA, P.; DUTTA P. K. Zeolites: A Primer. **Handbook of Zeolite Science and Technology**, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. cap. 1, p. 1-19.

PERES, T. B.; Noções Básicas de Cromatografia, **Biológico**, São Paulo, v.64, n.2, p.227-229, 2002.

PIHLATIEA, M.; Christiansenb, J.; Aaltonena, H.; Korhonena, J.; Nordboia, A.; Benantie, G.; Giebelsf, M.; Helmye, M.; Sheehyg, J.; Juszczaakk, R.; Klefothl, R.; Rosan, A.; Schreiber, P.; Wolfs, B.; Pumpanend, J. Comparison of static chambers to measure CH<sub>4</sub> emissions from soils. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 171–172, p. 124-136, 2013.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M.; SILVA, J. F. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. **Ciência e Agrotecnologia**, v.34, p.475-484, 2010.

Puri, R.; Yee, D.; Okla, T.; Colo, A. **Coalbed methane recovery using pressure swing adsorption separation**. Patent number: 5,388,643. Estados Unidos, 1995.

RODRIGUES, C.F.; LEMOS DE SOUSA, M. J. The measurement of coal porosity with different gases. **International Journal of Coal Geology**, Portugal, v.48, p. 245-251, 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, J. T. M.; FERREIRA, G. C. Mineração subterrânea de carvão x comunidade no seu entorno: um exemplo de Santa Catarina, **Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 459-464, 2007.

RICE, D.D.; LAW, B.E.; CLAYTON, J.L., Coal-bed as-an undeveloped source. In: The Future of Energy Gases. **U.S. Geological Survey Professional Paper**, nº 1570, U.S. Government Printing Office, Washington, p.389-404, 1993.

RIGOTTI, N. **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização**. Recuperação de Áreas Degradadas: estudo de caso. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, p. 99-113, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**, John Wiley & Sons, New York, 1984.

RUTLEDGE, D. Estimating long term world coal production with logit and probit transforms. **International Journal of Coal Geology**, v. 85, p. 23-33, 2011.

SCOTT, A. R.; KAISER, W. R.; AYERS Jr., W. B. Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico- implications for coalbed gas producibility, **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 78, p.1186–1209, 1994.

SECCATORE, J.; MARIN, T.; DE TOMI, G. Aplicabilidade do método de lavra “longwall top coal caving” nas jazidas de carvão na região sul do Brasil. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. In: III Congresso de Carvão Mineral. Gramado: Universidade de São Paulo, 2011. 16p.

SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; GUALTIERI, C. E.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. Cromatografia Gasosa Ultrarrápida: Uma visão geral sobre parâmetros, instrumentação e aplicações. *Química Nova*, v. 33, nº. 10, p. 2226-2232, 2010.

SHERMAN J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. **Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**, v. 96, p. 3471-3478, 1999.

SILVA, R. W. C. e PAULA, B. L., Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural\*. **Terra e Didática**, v. 5, p.42-49, 2009.

SILVA, R.; PIRES, M. J. R.; AZEVEDO, C. M. N.; FAGUNDES, L.; GARAVAGLIA, L.; GOMES C. J. B. Monitoring light hydrocarbons in Brazilian coal mines and in confined coal samples, **International Journal of Coal Geology**, 84, p. 269–275, 2010.

SILVESTRE, A. H. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc), **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n<sup>o</sup>. 1, p. 63-75, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios da Análise Instrumental**. 5<sup>a</sup> ed. São Paulo: Bookman, 2006. 730p.

STACH, E. **Coal Petrology**. 2<sup>a</sup> ed. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1975. 428p.

SKOV, J.; MYERS, N. Easy Money, Hidden Costs: Applying Precautionary Economic Analysis to Coalbed Methane in the Powder River Basin, **Science and Environmental Health Network**, p. 1-48, 2004.

SOUZA, Marcelo et al. Craqueamento catalítico de uma fração de c5+ do gn utilizando a zeólita hzsm- 5. Natal, RN: Departamento de Química da UFRN, 2003.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz Energética Brasileira: uma perspectiva, **Novos Estudos**, v. 79, p. 1-15, 2006.

TORRES, V. F. N.; GAMA, C. D. **Engenharia Ambiental Subterrânea e Aplicações**, Rio de Janeiro. CETEM/CYTED, 2005. 550p.

VALENTINI, C. M. A.; **Efluxo de CO<sub>2</sub> de uma Área de Floresta de Transição no Noroeste de Mato Grosso**. Cuiabá. 2004. 94p. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) Programa de Pós-graduação em Física e Meio Ambiente, Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil.

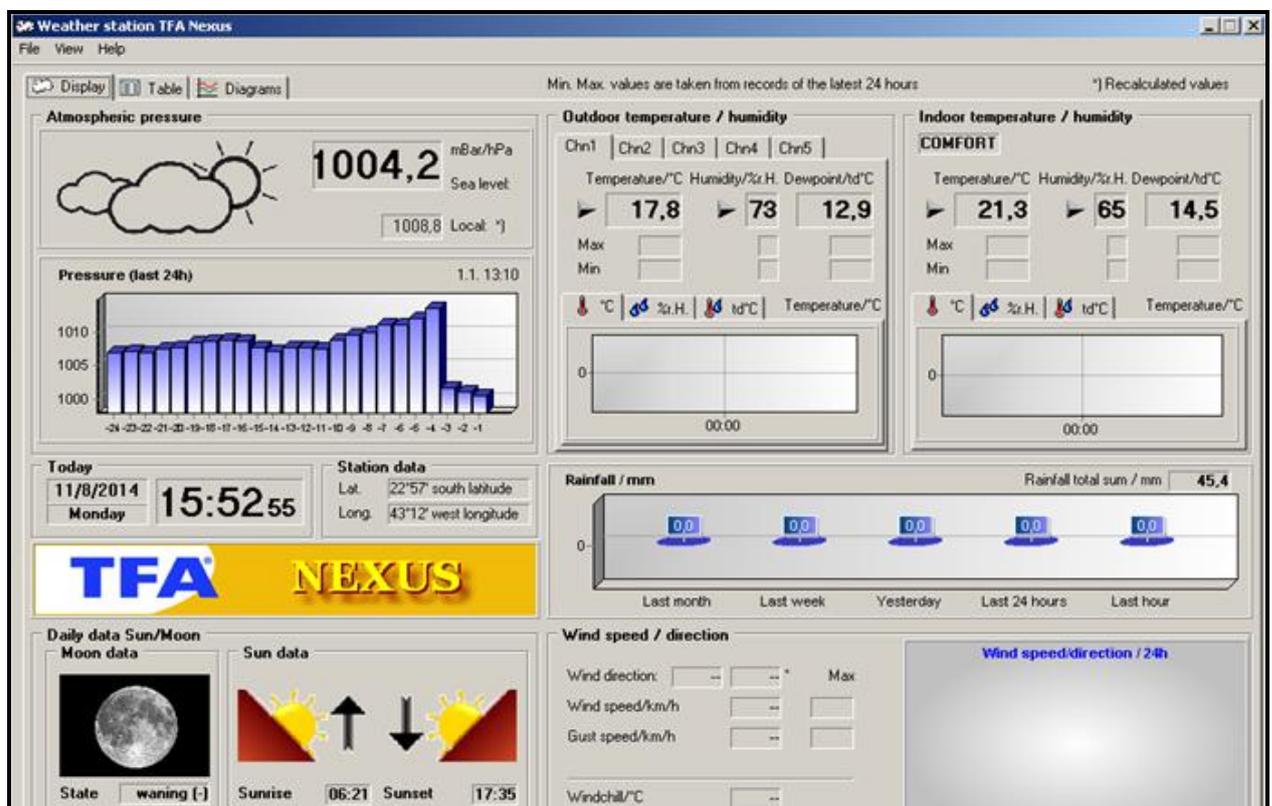
WHITFIELD, C.; AHERNE, J.; BAULCH, H. Controls on greenhouse gas concentrations in polymictic headwater lakes in Ireland, **Science of the Total Environment**, v. 410-411, p. 217-225, 2011.

ZABETAKIS M. G. **Flammability characteristics of combustible gases and vapors**. Pittsburgh, PA: U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines. 1965. 121p.

## 8. APÊNDICES

### Apêndice 1 :

Informações fornecidas pela estação metereológica TFA Nexus



### Apêndice 2 :

Leitura dada pelo Fieldlogger das temperaturas, interna e externa, e da umidade da campânula instalada no jardim da Universidade.



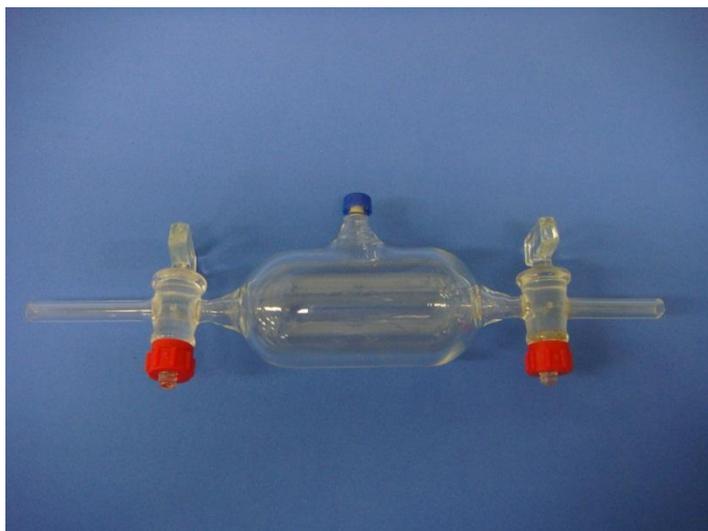
### Apêndice 3:

Tabela de registros fornecida pelo Fieldlogger, durante o período de coleta de gases acumulados pela campanula instalada no jardim de Universidade.

Tabela de Registros						
TimeStamp	Pressao	Temperatura Int.	Temperatura Ext.	Umidade	RHT	
1	10:15:35 AM	1004,2	19,0	18,8	66	
2	11:15:35 AM	1004,1	19,1	18,9	65	
3	12:15:35 PM	1004,1	19,1	18,9	66	
4	1:15:35 PM	1004,2	19,1	18,9	64	
5	2:15:35 PM	1004,2	19,1	18,9	65	
6	3:15:35 PM	1004,2	19,0	18,9	64	
7	4:15:35 PM	1004,2	19,0	18,9	64	
8	5:15:35 PM	1004,1	18,8	18,9	62	
9	6:15:35 PM	1004,2	18,7	18,6	62	
10	7:15:35 PM	1004,1	17,4	17,1	61	
11	8:15:35 PM	1004,2	16,9	16,9	61	
12	9:15:35 PM	1004,2	16,9	16,5	61	
13	10:15:35 PM	1004,2	16,5	16,3	61	
14	11:15:35 PM	1004,2	16,4	16,4	61	
15	12:15:35 AM	1004,1	16,4	16,4	61	
16	1:15:35 AM	1004,1	16,3	16,3	61	
17	2:15:35 AM	1004,2	16,3	16,3	61	
18	3:15:35 AM	1004,2	16,1	16,0	61	
19	4:15:35 AM	1004,2	15,9	15,6	61	
20	5:15:35 AM	1004,2	15,6	15,4	61	
21	6:15:35 AM	1004,2	14,9	14,5	61	
22	7:15:35 AM	1004,2	15,1	14,1	60	
23	8:15:35 AM	1004,1	15,1	14,5	60	
24	9:15:35 AM	1004,1	15,2	14,6	60	

#### Apêndice 4:

Frasco utilizado para as diluições gasosas.



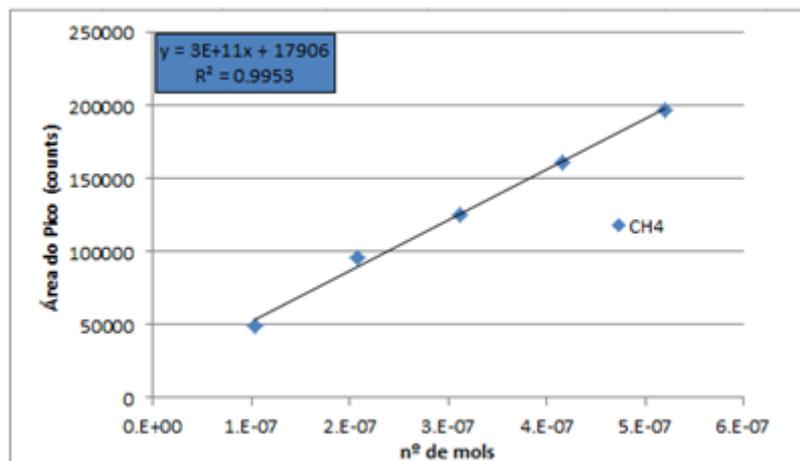
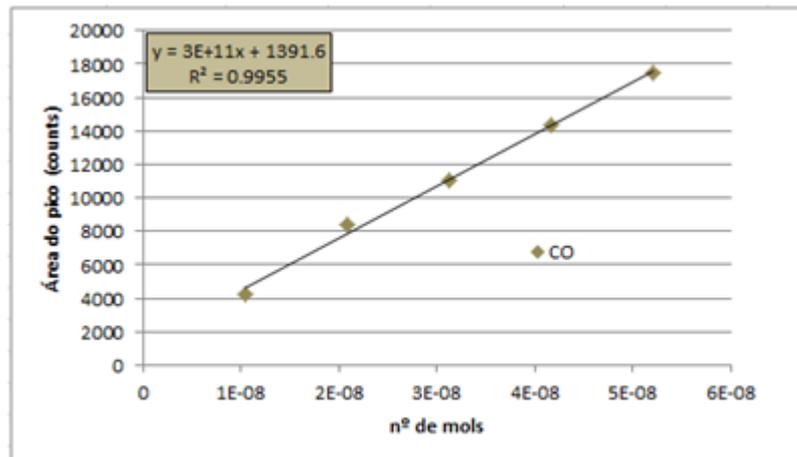
#### Apêndice 5:

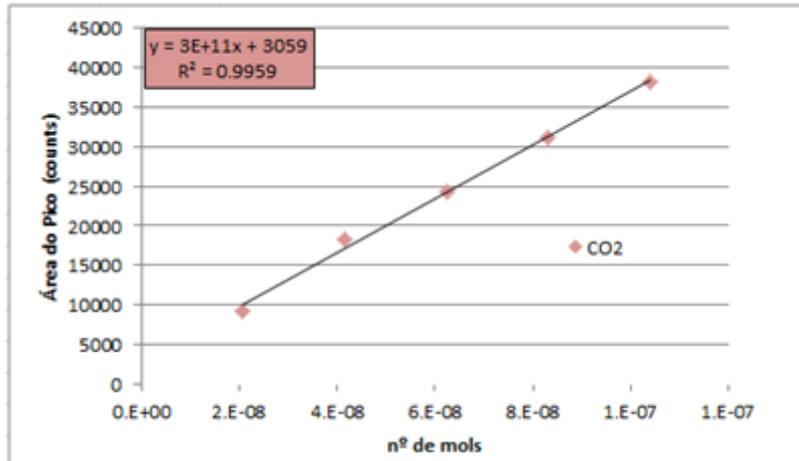
Tabela de identificação dos métodos utilizados para construção das curvas de calibração e de trabalho

Método	Detector DIC	Forno (isoterma)	Split	Atenuação
V2	350°C	50°C	10	-4
V3	350°C	50°C	20	-3
V4	350°C	50°C	10	-3
V5	350°C	50°C	0	-4
V6	350°C	50°C	5	-4

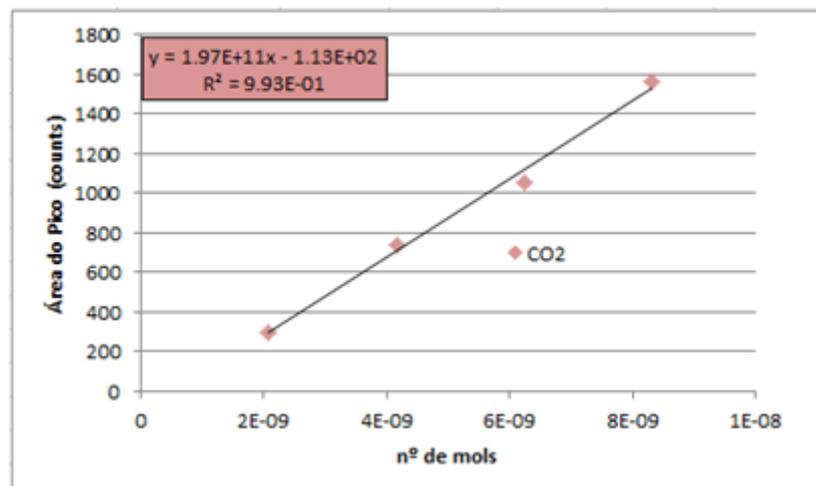
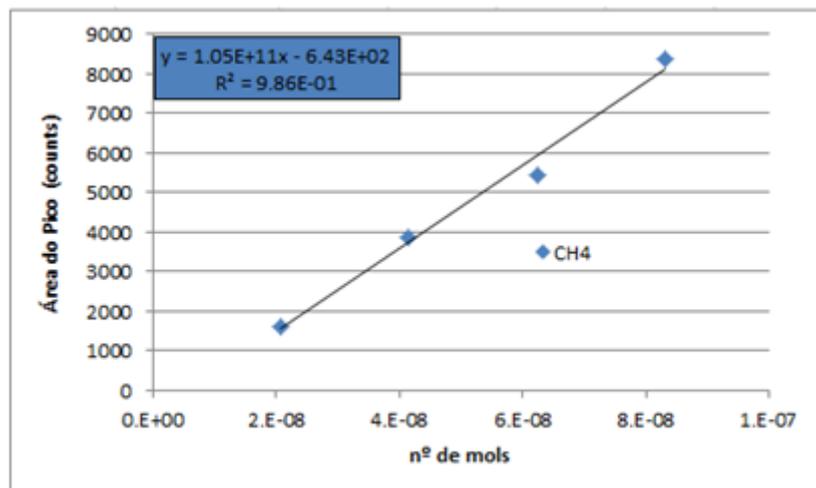
### Apêndice 6: Curvas de calibração

Curva de calibração, do padrão A concentrado utilizando o método V6.

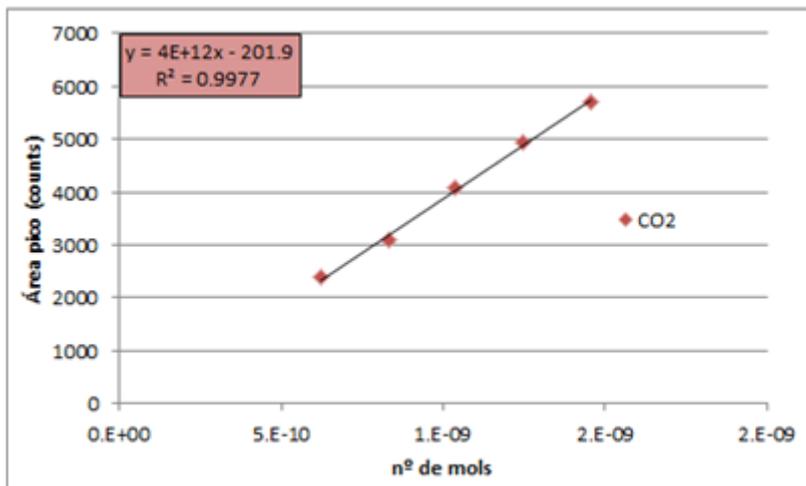
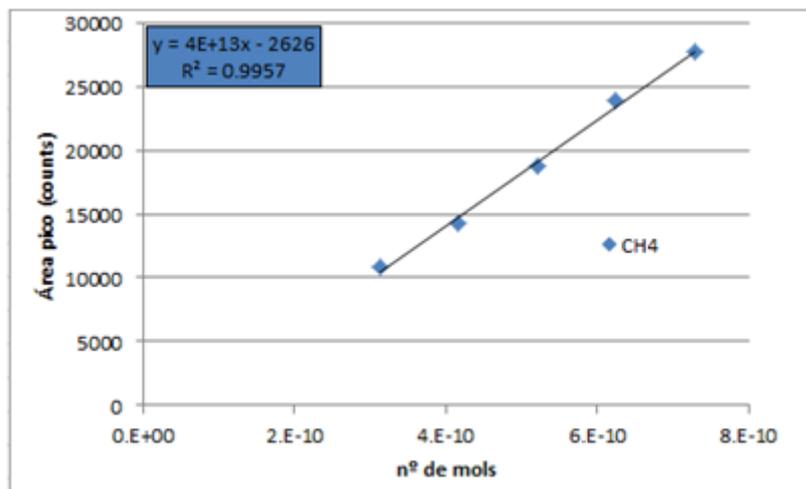
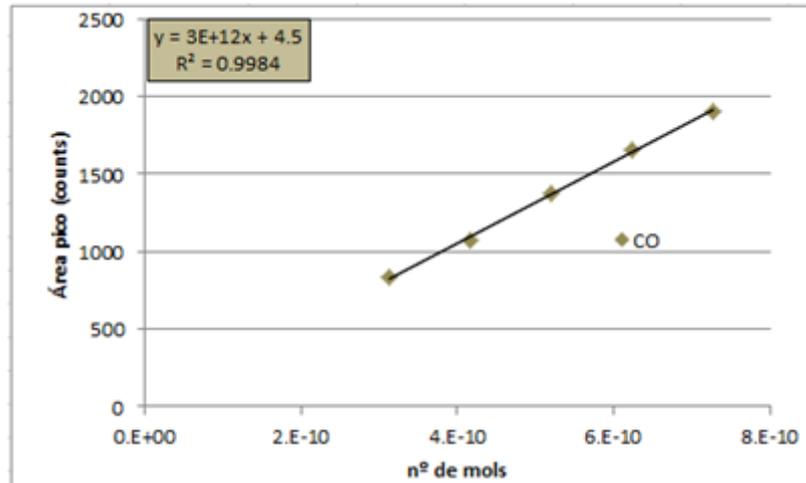




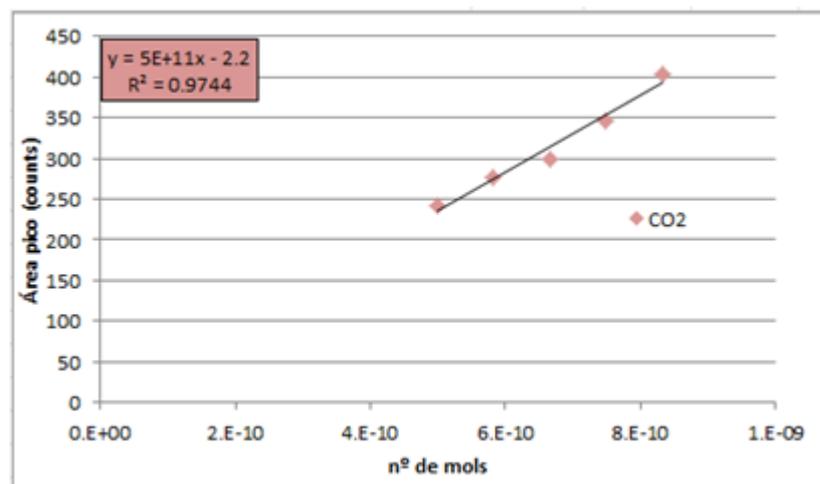
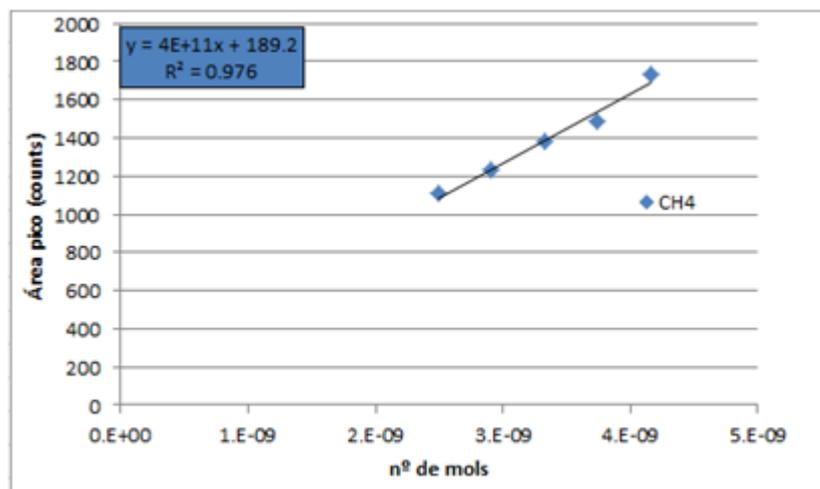
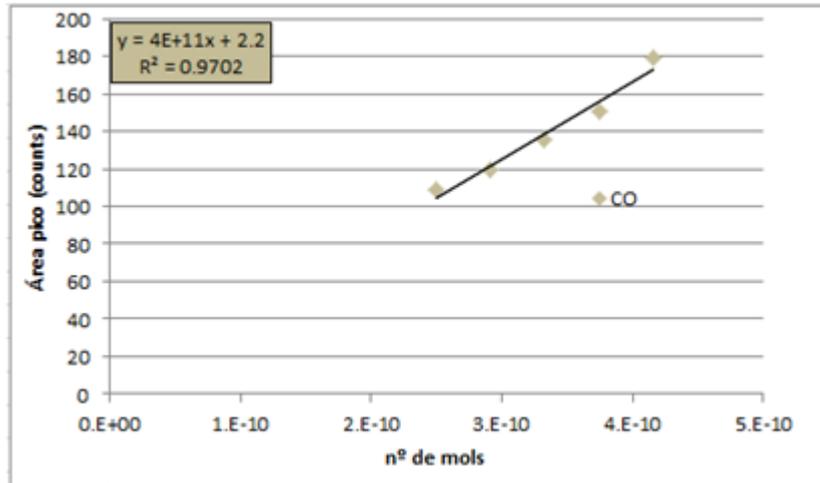
Curva de calibração do para o padrão A, diluído 10 vezes, utilizando o método V3.



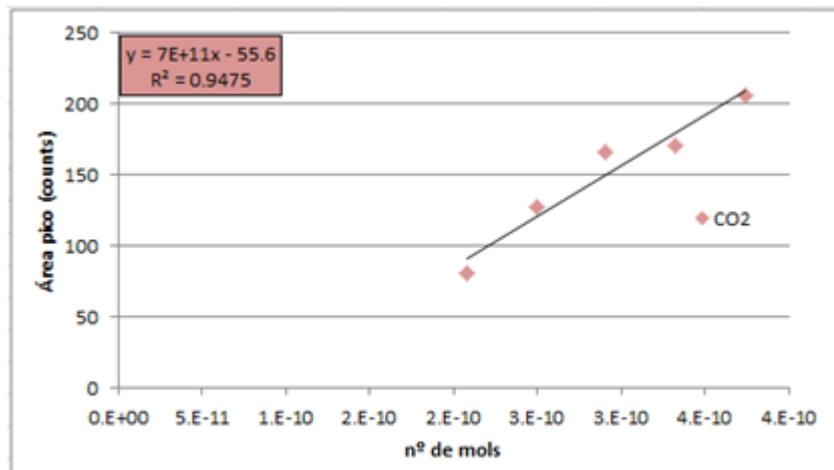
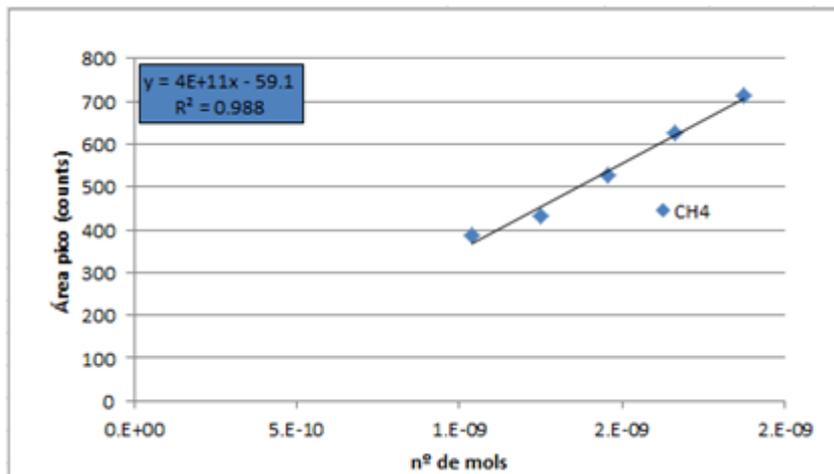
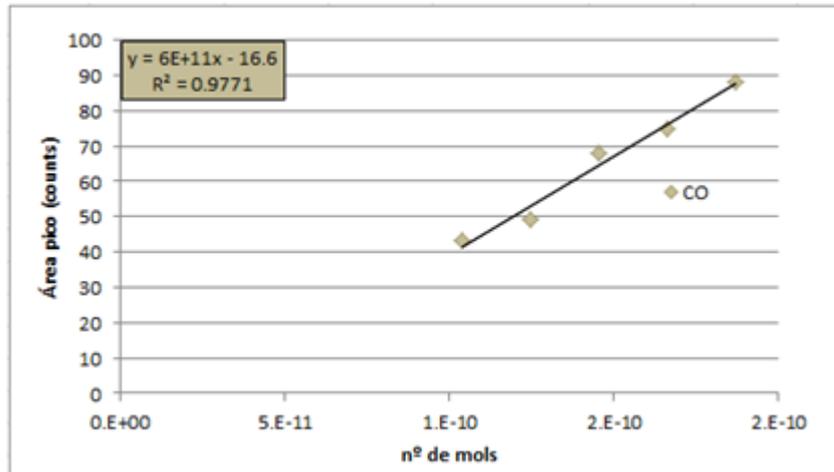
Curva de calibração do padrão A diluído 20 vezes utilizando o método V5.



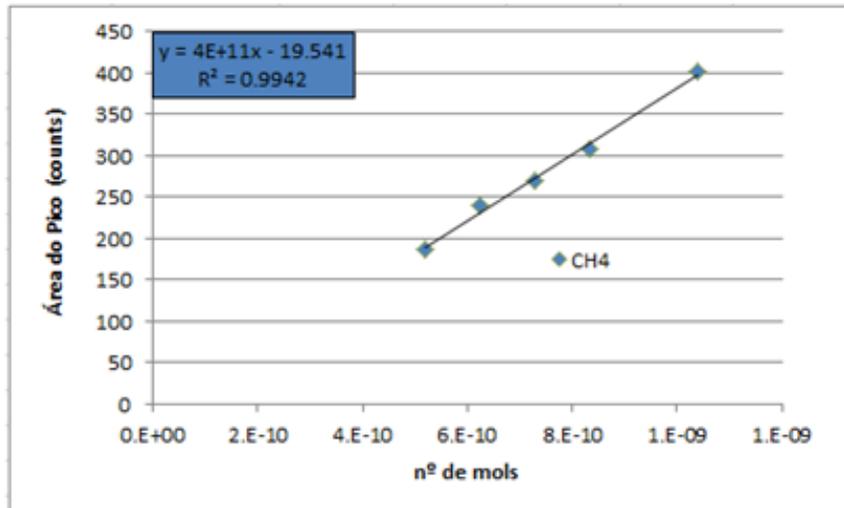
Curva de calibração do padrão A diluído 50 vezes utilizando o método V6.



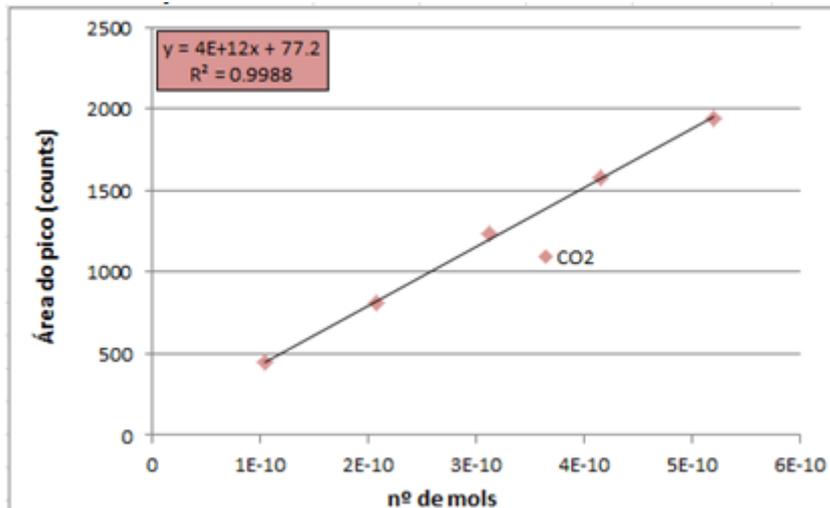
Curva de calibração do padrão A diluído 100 vezes utilizando o método V6.



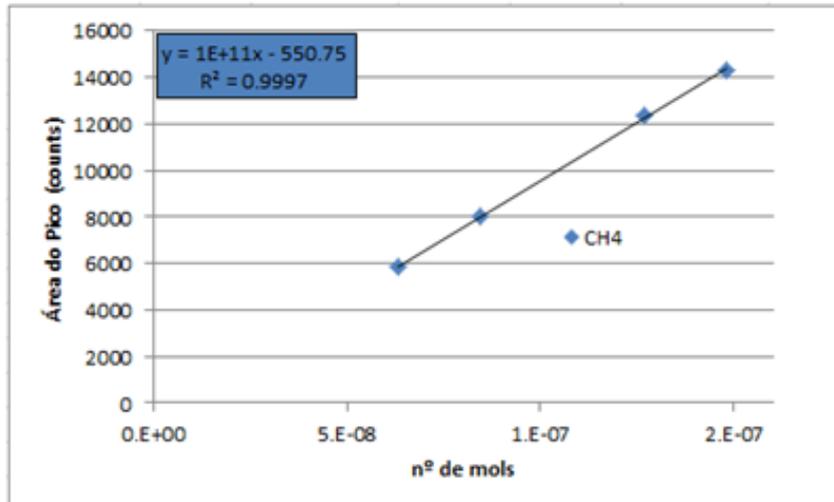
Curva de calibração do padrão A diluído 200 vezes utilizando o método V6. A construção desta curva teve como objetivo enquadrar a faixa de concentração do metano encontrada nas amostras de ventilação e retorno da Mina A.



Curva de calibração e de trabalho do padrão D diluído 4000 vezes, utilizando o método V6. Estes gráficos foram utilizados nos cálculos de CO<sub>2</sub> de entrada e retorno da Mina A.



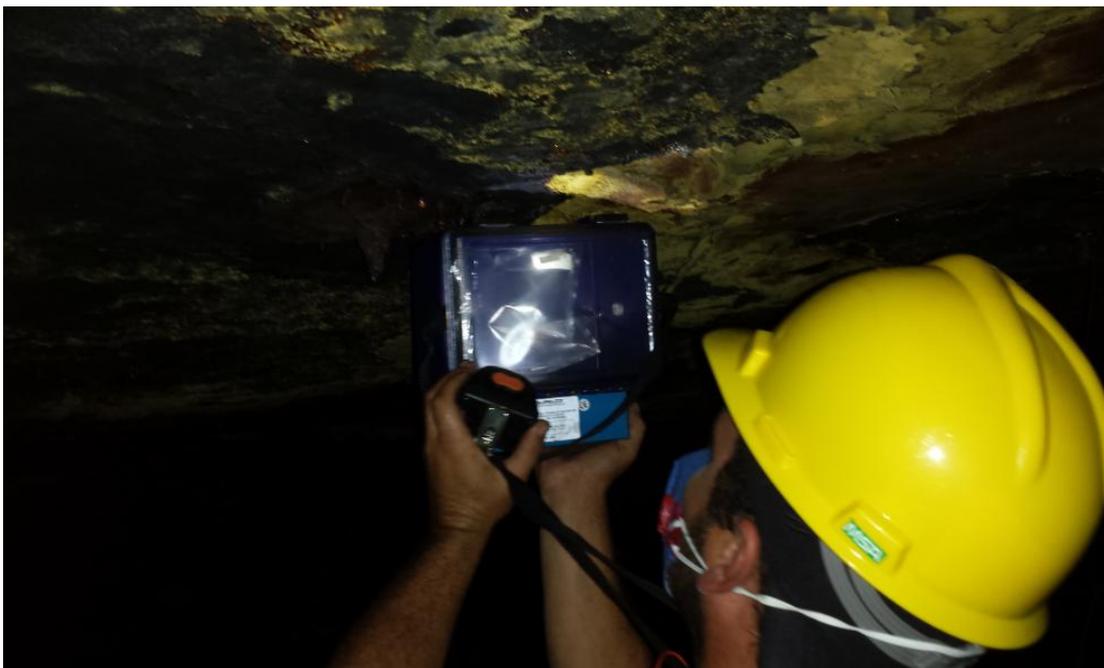
A curva de calibração que segue foi construída utilizando como equipamento um cromatógrafo gasoso Varian GC 3300. Seu propósito foi calcular a concentração de metano do ar de emanação da Mina A. O padrão utilizado foi o C.



**Apêndice 7:** Fotos da coleta na mina subterrânea cedidas pelo professor Marçal Pires.



Medição do local da coleta – retorno principal da mina



Coleta com amostrador sequencial.



Medição de vazão.



Armazenamento das amostras coletadas nos Vacutainers®.