



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DO AR AMBIENTE DE MINAS SUBTERRÂNEAS DE CARVÃO DA JAZIDA SUL CATARINENSE

BEATRIZ BONETTI

ENGENHEIRA AMBIENTAL E SANITÁRISTA

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

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DO AR AMBIENTE DE MINAS SUBTERRÂNEAS DE CARVÃO DA JAZIDA SUL CATARINENSE

BEATRIZ BONETTI

ENGENHEIRA AMBIENTAL E SANITARISTA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

Dissertação de Mestrado 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 Otimização da ventilação com captação do metano, presente no ar de minas ativas e abandonadas de carvão no Brasil, visando seu aproveitamento energético

**Porto Alegre
Março, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DO AR AMBIENTE DE MINAS SUBTERRÂNEAS DE CARVÃO DA JAZIDA SUL CATARINENSE

CANDIDATA: BEATRIZ BONETTI

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

BANCA EXAMINADORA

DRA. MARIA DO CARMO RUARO PERALBA - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DRA. MARLENY BLANCO GONZÁLEZ - PPGEO - UFRGS

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

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

*“Tu te tornas eternamente
responsável por aquilo que
cativas.”*

(Antoine de Saint-Exupéry)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, pelo amor incondicional, por terem me mostrado a importância dos estudos em nossas vidas e por me ensinarem a lutar pela realização dos meus sonhos, mesmo que distantes.

Ao meu orientador, professor Marçal J. R. Pires, por ter aceitado dedicar parte do seu tempo para a elaboração deste trabalho e pelo empenho em me orientar para obter sucesso na realização do mesmo;

A professora Marleny Blanco pelo carinho, empenho e dedicação;

Aos meus amigos que apesar de longe, sempre estiveram perto;

Aos meus amigos de Porto Alegre, por toda parceria e aconchego....
Formamos uma grande família;

A todos os professores e colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental – LQAmb da PUCRS pelo acolhimento, companheirismo e ajuda;

As mineradoras, aos colaboradores da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS);

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa e a CAPES pela concessão da bolsa do mestrado;

E a todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, ficam meus agradecimentos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Carvão	18
3.1.1. Reservas nacionais de carvão	19
3.1.2. Geração de gás no carvão	21
3.2. Mineração de carvão	23
3.2.1. Mineração a céu aberto	23
3.2.2. Mineração subterrânea	24
3.2.2.1. Gases presentes no ambiente subterrâneo	25
3.2.2.2. Metano	26
3.2.2.3. Dióxido de carbono	28
3.2.2.4. Sistema de Ventilação	29
3.3. Exposição a gases nocivos em minas subterrâneas de carvão	30
3.4. Aproveitamento energético	32
3.5. Emissões fugitivas de Gases de Efeito Estufa (GEE)	33
3.6. Métodos analíticos para a coleta, identificação e quantificação dos gases	
35	
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. Área de estudo e pontos de coleta	38

4.2. Coletores.....	40
4.2.1. Testes para validação dos coletores	41
4.3. Cromatografia a gás.....	43
4.3.1. Padrões de gás.....	44
4.3.2. Testes para validação dos métodos de análise.....	45
4.4. Segurança no trabalho	46
4.5. Cálculos para o aproveitamento energético.....	47
4.6. Cálculos para emissões fugitivas dos GEE.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. Validação dos métodos de análise.....	50
5.2. Validação dos coletores	58
5.2.1. Amostragem no Túnel da Conceição.....	59
5.2.2. Amostragem na mina de carvão	61
5.3. Caracterização dos gases nas minas de carvão	64
5.3.1. Mina A.....	64
5.3.2. Mina B.....	67
5.3.3. Mina C.....	69
5.3.4. Vazões mássicas	71
5.4. Aproveitamento energético	72
5.5. Estimativas da emissão de GEE.....	72
6. CONCLUSÕES	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
APÊNDICES	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Principais reservas de Carvão no sul do Brasil. CPRM (2003).	19
Figura 3.2. Características das camadas de carvão existentes na Bacia Carbonífera de Santa Catarina. (CPRM, 2003).	20
Figura 3.3. Métodos de lavra de câmaras e pilares explorados com minerador contínuo e/ou explosivos. Koope (2008, <i>apud</i> Carbonífera Metropolitana).	24
Figura 3.4. Representação do metano ao ser diluído de 100 a 1% passando por seu limite de explosividade. (Kissel, 2006).	27
Figura 3.5. Diagrama do triângulo de Coward. (Adaptado de Mcpherson,1993).	27
Figura 3.6. Típicos elementos de um sistema de ventilação. As linhas azuis são referentes ao sistema de entrada de ventilação e as linhas vermelhas ao de saída. (Adaptado de Demin, 2014).	29
Figura 4.1. Mapa da América do Sul com destaque nas jazidas localizadas na região Sul do Brasil (em preto) e na Jazida Sul Catarinense (em vermelho) onde foi realizado este estudo (minas A,B e C). Fonte: Adaptado de CPRM (2003).	38
Figura 4.2. Representação dos pontos de coleta nas minas A, B e C.	39
Figura 4.3. Procedimentos de Coleta de amostras gasosas em: a) Coleta nos frascos realizada na mina de carvão. b) Coleta nos sacos realizada na mina de carvão.	42
Figura 4.4. Seringa com válvula adaptada para análises dos Métodos 1 e 2.	46
Figura 5.1. Cromatograma do Padrão A1, analisado pelo Método 1.	50
Figura 5.2. Cromatograma do Padrão A3 (ar sintético), analisado pelo Método 1. ...	51
Figura 5.3. Sinais de diferentes quantidades de P2 obtidos a partir de análises realizadas utilizando o Método 1, sem e com adaptação de válvula na seringa de injeção.	52
Figura 5.4. Sinais dos picos fantasmas P1 e P2 de diferentes quantidades injetadas do padrão A4 e A5 obtidos a partir de análises realizadas utilizando o Método 1.	53

Figura 5.5. Cromatograma do Padrão A1, analisado pelo Método 2.	54
Figura 5.6. Cromatograma do Padrão A3 (ar sintético), analisado pelo Método 2. ..	55
Figura 5.7. A) Análise do Padrão A5 sem válvula de adaptação pelo método 2. B) Análise do Padrão A5 com válvula de adaptação pelo método 2.	56
Figura 5.8. A) Amostras de CO ₂ analisadas pelo método 1 e 2. B) Amostras de CO analisadas pelo método 1 e 2.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Efeitos provocados por diferentes concentrações de gases em ambientes subterrâneos. (Torres, 2005).	31
Tabela 3.2. Efeitos provocados por diferentes concentrações de gases em ambientes subterrâneos. (Torres, 2005).	31
Tabela 3.3. Principais características das técnicas de TFRR, CFRR e CMR. Adaptado (Su, 2005).	33
Tabela 4.1. Pontos de coleta e atividades nas minas de acordo com cada campanha.	39
Tabela 4.2. Principais características dos coletores.	41
Tabela 4.3. Condições experimentais utilizadas nos métodos analíticos cromatográficos.....	44
Tabela 4.4. Padrões de referência gasosos utilizados nas análises.	45
Tabela 5.1. Recuperação relativa dos gases recolhidos no Tunel da Conceição	59
Tabela 5.2. Recuperação relativa dos gases recolhidos na mina de carvão	61
Tabela 5.3. Caracterização das concentrações de CH ₄ e CO ₂ na mina A.....	64
Tabela 5.4. Caracterização das concentrações de CH ₄ e CO ₂ na mina B.....	67
Tabela 5.5. Caracterização das concentrações de CH ₄ e CO ₂ na mina C.....	70
Tabela 5.6. Vazões mássicas obtidas a partir de coletas e medições nas minas A, B e C.....	71
Tabela 5.7. Estimativas de emissão de GEE das minas estudadas, por diferentes metodologias.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS

ABCM	Associação Brasileira de Carvão Mineral
CBM	Metano nas camadas de carvão (do inglês, <i>Coal Bed Methane</i>)
CFRR	Reator de Fluxo catalítico de inverso (do inglês, <i>Catalytic flow-reversal reactor</i>)
CMM	Metano das minas de carvão (do inglês, <i>Coal Mine Methane</i>)
CMR	Catálise monolítica no reator (do inglês <i>Catalytic monolith reversal</i>)
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
GEE	Gases de Efeito Estufa
Gt	Gigatonelada
IPCC	Painel Intergovernamental de mudanças climáticas (do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
MSHA	Agência Americana de Segurança e Saúde nas Minas (do inglês, <i>Mine Safety and Health Administration</i>)
MW	Megawatt
NR	Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho
TFRR	Reator de fluxo de inversão térmica (do inglês, <i>Thermal flow-reversal reactor</i>)
t	Toneladas

RESUMO

BONETTI, Beatriz. **Caracterização do ar ambiente de minas subterrâneas de carvão na Jazida Sul Catarinense**. Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A caracterização do ar em minas subterrâneas de carvão é importante pois, permite avaliar questões voltadas a segurança de trabalho e ao meio ambiente. O presente estudo tem como objetivo determinar as concentrações de metano (CH_4) e dióxido de Carbono (CO_2) ao longo do sistema de ventilação de três minas subterrâneas de carvão (Minas A, B e C), localizadas na Jazida Sul Catarinense, no Sul do Brasil. O CH_4 é um gás asfíxiante e inflamável cuja concentração deve ser monitorada devido a seu risco de explosividade. O CO_2 , é um gás asfíxiante e deve, assim como o CH_4 , ser monitorado. Ambos os gases são considerados gases de efeito estufa (GEE). Para a amostragem e posteriormente caracterização dos gases, métodos cromatográficos foram testados e coletores foram validados. Os resultados indicaram que, para a estocagem das amostras de ar das minas, os frascos de borosilicato com septos de borracha butílica e capa protetora de PTFE/Silicone (AV_BR) tiveram melhor desempenho. Os dois métodos cromatográficos estudados permitem a análise dos gases, cada qual com suas restrições. As maiores concentrações de CH_4 (1,8%) encontram-se em áreas de forte emanação desse gás na Mina A, abaixo do limite de explosividade (5%). Por outro lado, os limites de exposição (3.900 ppm e 5.000 ppm) para o CO_2 foram ultrapassados (6.086 ppm) nas áreas de emanação, indicando a necessidade de aumento do nível de ventilação nestes locais. Na mina que apresenta maiores emissões (mina A) as estimativas variaram de 173 t CH_4 /ano (Método 3) a 3.984 t CH_4 /ano (Método 1). A aplicação da metodologia alternativa (Método 3) permitiu a estimativa pioneira de emissões diretas de CO_2 indicando contribuições de 27 a 77% para as emissões totais dos GEE pelas minas estudadas. Sendo assim, cabe ressaltar que os resultados obtidos nesse estudo são uma tentativa de aprimorar essas estimativas. Porém, para melhorar a precisão dos inventários, um maior número de amostragens deve ser feito abrangendo todas as minas em operação no país.

Palavras-Chaves: Carvão, concentração, cromatografia, gases de efeito estufa.

ABSTRACT

BONETTI, Beatriz. **Ambient air characterization of underground coal mines in the southern Santa Catarina Coal Field**. Porto Alegre. 2016. Dissertation. Graduate Program in Engineering and Materials Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

A characterization of the air in underground coal mines is important because it allows the issues focused on safety at work and the environment. The aim of this study was to determine the concentrations of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) along the ventilation system of three underground coal mines (Minas A, B and C) located in Jazida Sul Catarinense in the South. CH₄ is an asphyxiant and flammable gas that needs to be monitored because of its explosive risk. CO₂ is a choking gas and should, like CH₄, be monitored. Both are greenhouse gases (GHG). For sampling and subsequent characterization of the gases, chromatographic methods were tested and collectors were validated. The results indicated that, for storage of air samples from the mines, borosilicate bottles with butyl rubber septa and PTFE / Silicone protective cap (AV_BR) performed better. The two chromatographic methods studied the analysis of gases, each with its restrictions. The highest concentrations of CH₄ (1.8%) are in areas of strong gas emanation at Mine A, below the explosive limit (5%). Therefore, exposure limits (3,900 ppm and 5,000 ppm) for CO₂ were exceeded (6,086 ppm) in the emanation areas, indicating a need to increase the level of ventilation at these sites. (Mine A) as varied estimates of 173 t CH₄ / year (Method 3) at 3,984 t CH₄ / year (Method 1). The application of the alternative methodology (Method 3) allowed a pioneer estimation of direct CO₂ emissions, indicating contributions of 27 to 77% for total GHG emissions for mines studied. Therefore, it should be emphasized that the results obtained in this study are an attempt to improve these estimates. However, to improve the accuracy of inventories, more sampling should be done covering all mines in operation in the country.

Key Words: Coal, concentration, greenhouse gas, ventilation.

1. INTRODUÇÃO

O carvão se origina da decomposição de detritos orgânicos e inorgânicos, cuja deposição sofreu processos de diagênese, compactação e transformações devido a aumentos de pressão e de temperatura (GWPRF, 2003). Gases como os hidrocarbonetos (metano) e não-hidrocarbonetos (dióxido de carbono) são gerados no carvão a partir de processos biogênicos (gases gerados a partir de elementos biológicos) e termogênicos (gerados a partir da temperatura e pressão) (Kissel, 2006).

Nos ambientes subterrâneos, além do carvão, as principais fontes de geração dos gases estão relacionadas com fatores operacionais e hidrogeológicos, explosões e incêndios, desmonte de rochas (explosivo), decomposição de substâncias orgânicas, operação de equipamentos com motor, água subterrânea e minerais com enxofre (Torres, 2005).

A caracterização do ar ambiente na mineração subterrânea desempenha um papel significativo para questões voltadas à segurança, economia e meio ambiente. O metano (CH_4) é um gás presente neste ambiente que, em altas concentrações (>50.000 ppm), quando misturado ao ar, têm um alto potencial inflamável. Devido a seu potencial de inflamabilidade, este gás exige diferentes estudos e monitoramento de suas concentrações (McPherson, 1993). O dióxido de carbono (CO_2) assim como o CH_4 , em concentrações superiores a 3.900 ppm apresenta riscos que estão associados diretamente à saúde do trabalhador, podendo inclusive, ocasionar em morte (NR15).

Ademais, a análise da concentração do CH_4 se faz notória em pesquisas recentes realizadas na área da mineração, como combustível para geração de

energia. Países como a Austrália utilizam baixas concentrações (0,9 ppm) de CH₄ para a geração de energia através de turbinas a vapor, que permitem com essa concentração, a geração de 5 MW (Szlazak, 2015).

Também, por serem considerados gases de efeito estufa (GEE) o estudo das concentrações de CH₄ e CO₂ nas minas permite estimar, através de diferentes metodologias, a emissão desses gases ao meio ambiente. A cromatografia gasosa (CG) tem sido o método mais comum usado no monitoramento dos GEE no ar ambiente (Franco et al., 2014, Marc et al., 2015). Trata-se de um método físico-químico de separação, identificação e quantificação de espécies químicas no qual exige que as amostras sejam em alguns casos, analisadas em bancada (Collins, 2006).

Porém, para que as análises qualitativas e quantitativas das amostras sejam bem sucedidas, é necessário avaliar e determinar parâmetros que estão associados diretamente a eficiência do equipamento utilizado. Também, é importante garantir que não haja perdas do material e interferência de poluentes nas amostragens sendo necessário desta forma, avaliar o desempenho de coletores para garantir o transporte e a integridade das mesmas até o laboratório (Glatzel, 2008).

Diante disso, este trabalho tem como objetivo caracterizar o ar ambiente de minas subterrâneas de carvão, localizadas na jazida Sul Catarinense, com enfoque aos gases CH₄ e CO₂ visando avaliar questões voltadas a análises cromatográficas, métodos de coleta e coletores, segurança de trabalho, aproveitamento energético e estimativa de gases de efeito estufa.

2. OBJETIVOS

Caracterizar o ar ambiente de três minas subterrâneas de carvão da jazida Sul Catarinense quanto a presença de CH₄ e CO₂.

2.1. Objetivos Específicos

Avaliar dois métodos cromatográficos para análise de CO₂ e CH₄;

Propor e validar um sistema alternativo de baixo custo e reutilizável para a amostragem e armazenamento dos gases de interesse coletados nas minas;

Monitorar a presença desses gases ao longo do sistema de ventilação das minas e de outros parâmetros operacionais, visando avaliar:

- ✓ Locais com quantidades de CH₄ e CO₂ acima do permitido pelo Ministério do Trabalho;
- ✓ A possibilidade do uso energético do CH₄;
- ✓ A emissão de gases de efeito estufa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Carvão

O carvão se origina da decomposição de detritos orgânicos e inorgânicos, cuja deposição sofreu processos de diagênese, compactação e transformações devido a aumentos de pressão e de temperatura (GWPRF, 2003).

O primeiro estágio de formação do carvão são as turfeiras, que são compostas por minerais, partes de plantas parcialmente decompostas e produtos de degradação derivados de plantas provenientes de regiões alagadas ou de áreas onde a decomposição é restrita (Levandoviski, 2009).

A partir de transformações bioquímicas e geoquímicas decorrentes do soterramento das turfeiras, ocorre a formação do carvão. Nesses processos, de acordo com Kalkreuth (2008) ocorre o enriquecimento de carbono decorrentes do aumento da temperatura e da profundidade de soterramento. Assim, essas mudanças expulsam H₂O e geram e expulsão CO₂ e hidrocarbonetos, dentre esses, o metano.

Os depósitos de carvão são encontrados em sequências de camadas em bacias sedimentares, que sofreram influências pós-sedimentares gerando carvões de diferentes *ranks* (estágio de desenvolvimento mineral), em variados graus de complexidade estrutural (University of Wollongong, 2009). É possível, através do *rank*, classificar a matéria orgânica em turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso (alto, médio e baixo volátil), semi-antracito, antracito e meta-antracito (Bustin, 1989). Essa classificação é estabelecida de acordo com o processo de maturação e formação do carvão, o qual é responsável pela geração do gás.

3.1.1. Reservas nacionais de carvão

O carvão pode ser encontrado no território Nacional desde a fase linhito até antracito. O linhito têm suas principais formações no Estado do Amazonas e na Bacia do Jatobá enquanto que os betuminosos e sub-betuminoso, se distribuem em partes da Bacia do Paraná (Figura 3.1). As maiores jazidas dessa bacia estão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina e menores nos estados do Paraná e de São Paulo (CPRM, 2003).

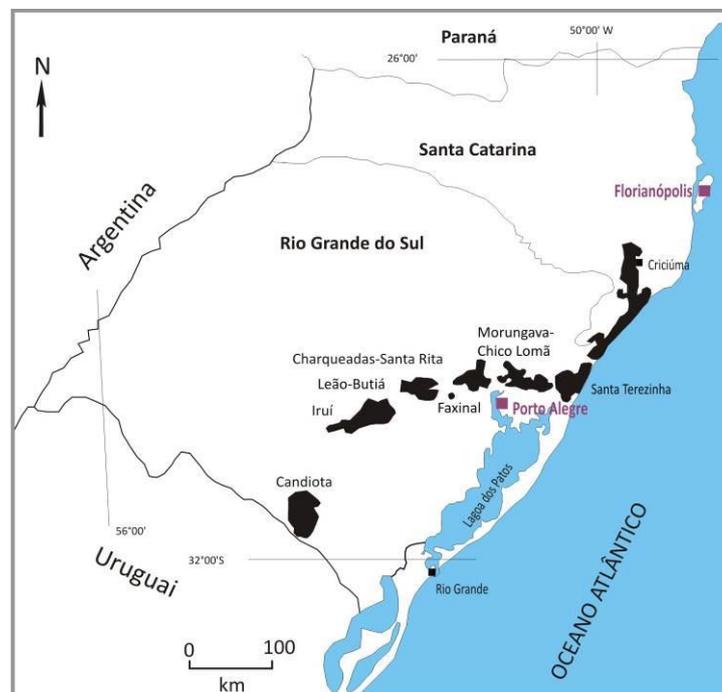


Figura 3.1. Principais reservas de Carvão no sul do Brasil. CPRM (2003).

Considerando que as camadas de carvão e os sedimentos carbonosos tiveram sua formação a base da flora *Glossopteris* – *Gangmopteris*, as jazidas mais conhecidas no Brasil são formadas na Borda leste da Bacia do Paraná (Figura 3.1). Esta bacia intracratônica sul-americana é desenvolvida sobre crosta continental e preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas, aflorando em uma estreita faixa na região oeste e norte do Escudo da região Sul-rio-grandense e em direções norte-sul nos Escudos Catarinense, Paranaense e Paulista. (Kalkreuth *et al.* 2008 (*apud* Zalán *et al.* 1990 Milani 2000)).

A Jazida Sul-Catarinense está localizada no flanco sudeste do estado, em uma faixa de aproximadamente cem quilômetros de comprimento e vinte quilômetros de largura em direção norte-sul, estendendo-se desde o sul do município de Araranguá até o município de Lauro Müller. Várias são as camadas que ocorrem nessa jazida (Figura 3.2), mas apenas duas têm importância econômica: Barro Branco e Bonito.

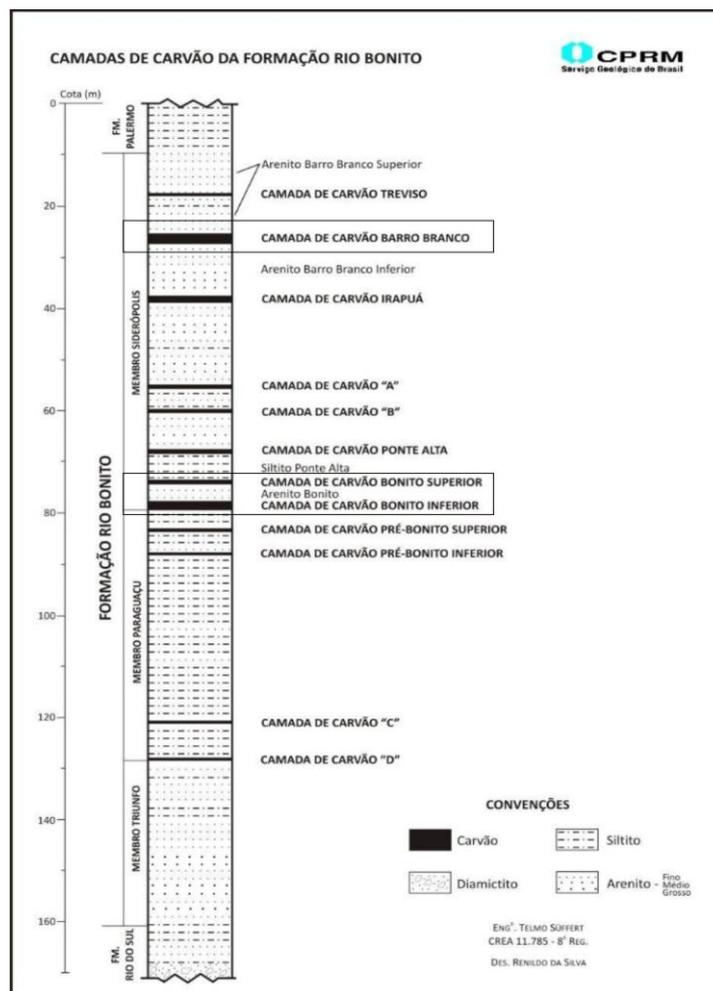


Figura 3.2. Características das camadas de carvão existentes na Bacia Carbonífera de Santa Catarina. (CPRM, 2003).

A espessura de carvão contido na camada Barra Branco está em torno de 1,2 m, chegando a 1,6 m. A camada total tem, em média, cerca de 2,0 m de espessura sendo que nas bordas esses valores diminuem, tornando-se muitas vezes antieconômicas. O carvão dessa camada é classificado como betuminoso alto volátil A (Süffert *et al.*, 1977).

Conforme Redivo (2002) a camada Bonito é constituída por dois leitos de carvão, com espessuras desiguais, separadas por um leito de material estéril. A porção superior, denominada camada Bonito Superior, situa-se de 0 a 15 m acima da porção inferior, denominada camada Bonito Inferior, estando separada desta pelo arenito Bonito e recoberta pelo siltito Ponte Alta (Figura 3.2). Suas espessuras variam de 5 a 30 m. A camada Bonito é classificada como carvão betuminoso alto volátil, que persistem por toda a extensão da Jazida Sul-Catarinense.

3.1.2. Geração de gás no carvão

No carvão, diversos fatores são propícios para a ocorrência de gás, sendo estes a composição do carvão, o *rank*, o conteúdo mineral, a permeabilidade, a porosidade, além de empacotamentos rochosos sobre as camadas de carvão (Rice, 1993).

Gases como hidrocarbonetos (metano, etano propano, butano e n-propano) e não-hidrocarbonetos (dióxido de carbono, nitrogênio, hélio, etc.) são associados às camadas de carvão e produzidos a partir de dois processos: geração biogênica e geração termogênica (Levandowski, 2009, *apud* Butland, 2006).

A composição característica de gás proveniente da geração biogênica é constituída de CH₄ e CO₂, formados a partir da decomposição da matéria orgânica por microrganismos em vários ambientes geológicos (Games, 1979).

Segundo Santos (2004), os mecanismos para a produção de metano através da ação de bactérias, provem basicamente da redução de CO₂ e da fermentação do acetato, além de outros compostos derivados de ácidos ou compostos orgânicos. Algumas condições específicas são necessárias para a geração e preservação dos gases: ambiente anóxico, baixa concentração de sulfatos, baixa temperatura, abundância de matéria orgânica, elevado pH, porosidade adequada e rápida sedimentação (Butland, 2006).

Na geração termogênica, através da influência de rochas ígneas intrusivas, qualquer rocha enriquecida em matéria orgânica com potencial gerador de hidrocarbonetos, pode gerar gases (termogênicos) a partir de altas temperaturas e pressão que são associadas ao aumento da carbonificação (Santos, 2004). O início dessa geração ocorre a partir da entrada na catagênese. Os gases gerados são provenientes do craqueamento das moléculas de carvão, e tendem a aumentar de acordo com a evolução térmica.

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas nessa área. Na África do Sul, pesquisas realizadas em seis minas subterrâneas indicam que há uma variação na liberação da quantidade de gás do carvão, especificadamente do metano, devido à macroporos e fissuras os quais facilitam a liberação do mesmo (Lloyd, 2005).

Nos Estados Unidos, estudos relatam que vários são os fatores que podem contribuir para a emissão do metano proveniente das camadas de carvão afirmando que, quanto maior a profundidade da camada explorada, maior será a quantidade de gás emanado. Ressaltam também que carvões médios e baixos voláteis têm potencial para liberar uma maior quantidade de gás (Karacan et al. 2011).

Na China, estudos mostram que os sistemas de gás nas camadas de carvão em minas localizadas em Huaibei estão em um estado de equilíbrio. Uma vez que esse equilíbrio é destruído, ocorre a perturbação na pressão, temperatura e estresse, ocasionando dessa forma a liberação do gás através dos poros (Wang, 2015).

Na Nova Zelândia, estudos desenvolvidos em minas localizadas em Waikato, relatam que a liberação de gás pode ocorrer devido ao conteúdo orgânico, ao *rank* (quanto maior o *rank*, maior a liberação de gás) e ao teor de cinzas. Este último, causa influencias sobre o volume de gás quando apresenta rendimentos acima de 10%, destacando que, quanto maior o rendimento, maior o volume de gás (Butland, 2006).

No Brasil, estudos realizados na jazida de Santa Terezinha (RS) através da aplicação da metodologia de determinação de isotópicos de carbono e hidrogênio, mostram que o gás é gerado de ambas as formas: biogênicas e termogênicas (Kalkreuth *et al*, 2013).

Lourenzi (2014) realizou um estudo na jazida Sul Catarinense em camadas de carvão da Formação Rio Bonito, indicando que a geração de gases, em especial do metano, está relacionada diretamente com o grau de carbonificação da matéria orgânica, no qual depende de condições como pressão e temperatura.

Oliveira (2009) estudou a ocorrência de óleo encontrado nos poros e fraturas dos arenitos sotopostos às camadas de carvão de formação Rio Bonito mineradas no sul do estado de Santa Catarina. O óleo migra de uma região para a outra, propiciando dessa forma um potencial para a geração de gás.

3.2. Mineração de carvão

Por volta de 1832, o alemão Friedrich Sellow, analisou afloramentos carboníferos na região de Santa Catarina e assim, começou a ser organizada uma pequena empresa para a primeira tentativa de exploração do carvão catarinense que foi minerado a céu aberto e subterrâneo (Belolli, 2010).

3.2.1. Mineração a céu aberto

A lavra a céu aberto (*stripping mining*) consiste em um método onde as camadas de solo superficiais e outras formações sedimentares que recobrem o carvão, são removidas para que posteriormente seja realizada a lavra. Nesse método, grandes equipamentos são utilizados para que haja o desmonte da camada e o transporte do carvão (Koope, 2002).

Esse método não será avaliado nesse estudo, pois, os carvões que afloram nesses ambientes não armazenam gás de forma significativa. Isso faz com que não

haja riscos à segurança dos trabalhadores e nem mesmo condições para aproveitamento energético visto que os gases se dissipam rapidamente ao meio.

3.2.2. Mineração subterrânea

A mineração no subsolo é hoje a utilizada para a exploração do carvão no Sul de Santa Catarina. O carvão em ambientes subterrâneos é explorado através de dois métodos: método de câmaras e pilares e métodos de lavra de carvão com caimento no teto.

No método de câmaras e pilares os mesmos são projetados de acordo com os depósitos de camadas horizontais ou de acordo com a inclinação do teto (Figura 3.3). O carvão é então extraído, a partir das câmaras retangulares que facilitam o planejamento e operação de lavra, sendo deixado carvão entre as câmaras para sustentar o teto (Koope, 2008).

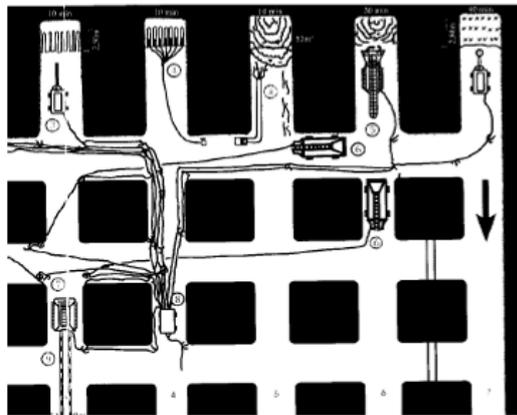


Figura 3.3. Métodos de lavra de câmaras e pilares explorados com minerador contínuo e/ou explosivos. Koope (2008, *apud* Carbonífera Metropolitana).

O método de lavra de carvão com caimento no teto consiste em planejar e controlar o caimento do teto ou de rochas envolventes no depósito mineral. Esse método envolve um caimento do teto durante o desenvolvimento da lavra, além de uma das galerias serem utilizadas para a entrada de ar, transporte de carvão, pessoas e suprimentos e a outra para o retorno do ar (Darling, 2011).

Na mineração subterrânea, diversos são os sistemas empregados para a extração do carvão, no qual varia desde o desmonte do carvão com explosivos (furação, detonação) ou com sistemas contínuos de mineração. Diversos equipamentos são utilizados para a manutenção e para o auxílio dos trabalhadores como: carregador, carros transportes (*shutter-car*), quebrador-alimentador da correia transportadora, centro de força e perfuratriz de teto. Além desses materiais, é importante destacar que o sistema no qual envolve todo o processo de mineração subterrânea, conta também com esteiras para o transporte do carvão e sistema de ventilação na qual permite que trabalhadores possam operar em diversos locais da mina (Torres, 2005).

3.2.2.1. Gases presentes no ambiente subterrâneo

A composição de gás na atmosfera subterrânea está relacionada a diversos fatores nos quais são específicos aos processos que ocorrem para a extração de carvão. Esses fatores incluem o desmonte de rochas, a decomposição de substâncias orgânicas, a água subterrânea, a operação de equipamentos com motor de gasóleo, as explosões, os incêndios, os minerais em geral e o carvão (Torres, 2005).

Os principais gases gerados a partir dessas atividades são, entre outros, o oxigênio, nitrogênio, metano e dióxido de carbono (Mcpherson, 1993). Cada gás apresenta características diferentes que estão diretamente associadas às suas concentrações em todo o sistema de ventilação.

A combinação dos gases cria diversas condições de risco ambiental que acabam acarretando em problemas na saúde do trabalhador. De acordo com Torres (2005), podendo ser esses riscos:

Asfixiante: $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$; $\text{CH}_4 + \text{ar}$; $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{ar}$.

Explosivo: $\text{CH}_4 + \text{ar}$;

Inflamável: $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$

No Brasil, estudos realizados por Silva (2010) monitoraram a liberação de hidrocarbonetos leves (CH_4 ao C_5H_{12}) em minas de carvão subterrâneas e a céu aberto, em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, respectivamente. Esses autores reportaram grande variação na concentração de metano (3 ppm a 27%) no ar ambiente de três minas subterrâneas da Jazida Sul-Catarinense.

3.2.2.2. Metano

O metano (CH_4) é um gás incolor, sua molécula é tetraédrica e apolar, de baixa solubilidade na água e, quando adicionado ao ar, se transforma em mistura de alto potencial inflamável (Mcperson, 1993).

O metano das minas de carvão (CMM, do inglês *Coal Mine Methane*), é um termo geral usado para todo o metano liberado durante e após as operações de mineração. Este gás pode ser liberado nesses ambientes a partir de diversas fontes e concentrações, isso porque, à medida que o metano emerge das camadas de carvão e fendas (Figura 3.4), ele progressivamente se mistura com o ar de ventilação e é diluído (Kissel, 2006).

Essa diluição permite que inúmeros acidentes sejam evitados pois, faz com que a concentração desse gás diminua através de sua dispersão em relação a seu tempo de liberação (Figura 3.4), passando assim pelo limite de explosividade que é do intervalo de 5 a 15% (Kissel, 2006). Neste intervalo, a mistura do metano com o ar pode ser facilmente inflamada com a presença de uma fonte de ignição, ocasionando uma explosão que pode ser propagada na presença do pó de carvão por toda a mina (Karacan et al., 2011).

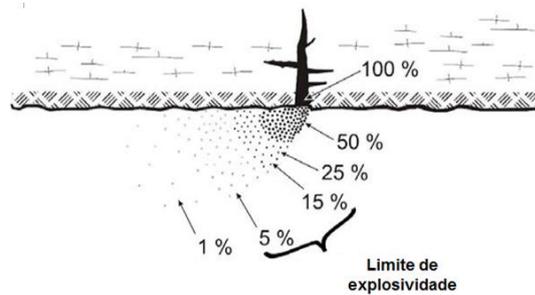


Figura 3.4. Representação do metano ao ser diluído de 100 a 1% passando por seu limite de explosividade. (Kissel, 2006).

A Figura 3.5, apresenta o diagrama conhecido como triângulo de Coward, no qual estão expressas as regiões onde misturas de metano com o oxigênio do ar podem se tornar explosivas (Mcperson, 1993).

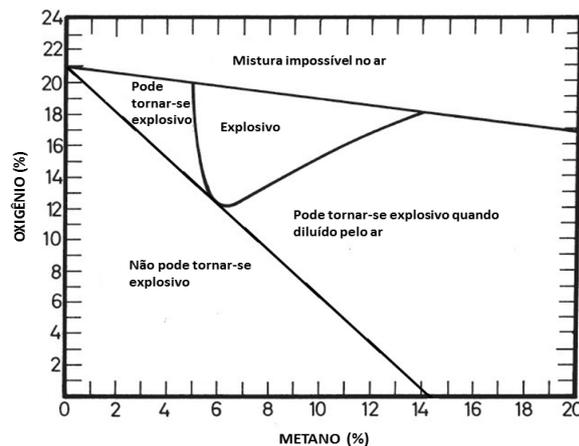


Figura 3.5. Diagrama do triângulo de Coward. (Adaptado de Mcpherson, 1993).

Devido a este fato, diversos estudos são desenvolvidos com o intuito de monitorar a concentração deste gás. Bi (2008) realizou análises com diferentes tipos de eletrólitos e eletrodos com o intuito de desenvolver um sensor amperométrico para identificação do CH_4 . Também, a síntese de nanopartículas de SnO_2 está sendo estudada com o intuito de produzir sensores de estado sólido para a detecção do gás metano com melhor sensibilidade (Abruzzi, 2015).

Além do monitoramento desse gás, estudos são desenvolvidos para estimar a emissão de metano provenientes das camadas de carvão. A análise de determinação do *Coalbed Methane* (assim conhecida) é realizada a partir da coleta de testemunhos de carvão através de furos de sondagens feitos diretamente nas

camadas e/ou jazidas, sendo acondicionados em *canisters* (Jin, 2010). O cálculo para essa estimativa é realizado em três etapas (Sumam, 2013): medição do gás adsorvido (Q1), Determinação de gás residual (Q2) e Estimativa de gás perdido (Q3). No Brasil, esses estudos foram realizados nas jazidas Sul-Catarinense (Lourenzi et al., 2014) e na de Santa Terezinha (Kalkreuth et al., 2013) a fim de verificar o potencial de geração do metano.

Além disso, este gás é hoje uma grande fonte energética podendo ser aproveitado segundo Su (2005), através da ventilação do ar de minas em operação, drenado de poços antes da mineração ou de minas já operadas.

Este é também um dos principais gases causadores do efeito estufa, capaz de absorver parte da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra, evitando que elas escapem para o espaço, o que resulta no aumento significativo da temperatura (Kuckartz, 2014). O CH₄, com impacto 21 vezes maior que o CO₂ (IPCC, 2006), tem na mineração do carvão uma de suas principais fontes de emissão.

3.2.2.3. Dióxido de carbono

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás inodoro e incolor, originado através de processos ligados a adsorção do carvão sendo também liberado por equipamentos de motor a diesel (Mcpherson, 1993). Esse gás é 50% mais denso que o oxigênio tendendo dessa forma a se acumular na parte inferior das minas (Xuehai, 2011).

A concentração desse gás pode apresentar riscos que estão associados diretamente à saúde do trabalhador. De acordo com Mcpherson (1993), no percentual de 10 a 15% desse gás no ar, faz com que a respiração fique ofegante, acarretando fortes dores de cabeça, rápida exaustão, podendo ocasionar em morte.

Além disso, a emissão deste gás ao meio ambiente é uma questão pertinente, pois este é um dos principais causares do efeito estufa. Assim como o

CH₄, o CO₂ também é capaz de absorver parte da radiação ultravioleta, o que pode resultar no desequilíbrio ambiental (Kuckartz,2014).

3.2.2.4. Sistema de Ventilação

O sistema de ventilação tem como objetivo, o fornecimento de um fluxo de ar puro a todos os locais de trabalho em subsolo para garantir dessa forma, condições de saúde e segurança aos trabalhadores. Conforme já mencionado nesse trabalho, a alta concentração de gás, principalmente de metano, pode causar explosões, além de serem altamente tóxicos (Greenwald, 1929).

Nos circuitos de ventilação, o ar precisa ser direcionado até a frente de serviço. Isto é possível através de vários sistemas que garantem que o ar chegue até esses locais. São eles: circuito de ventilação principal; circuito de ventilação secundária; divisores de fluxo de ar e saída de ventilação (Figura 3.6).

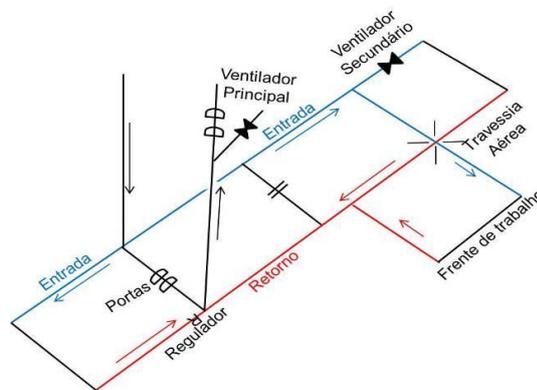


Figura 3.6. Típicos elementos de um sistema de ventilação. As linhas azuis são referentes ao sistema de entrada de ventilação e as linhas vermelhas ao de saída. (Adaptado de Demin, 2014).

A ventilação principal está associada a corrente de ar no qual seu movimento é mantido pela força realizada por ventiladores e exaustores. Já a ventilação secundária, ou auxiliar, está relacionada a uma corrente de ar na qual o movimento é realizado por um exaustor auxiliar, localizado em uma corrente principal de ventilação, geralmente em frentes de lavra onde a concentração de gases e poeira é maior (Hartman, 2012). A saída de ventilação geralmente é através de exaustores, nos quais facilitam a saída do ar da mina (Pinto, 2003).

Os divisores de fluxo servem para auxiliar o direcionamento do ar da ventilação principal até a frente de lavra, sem que este retorne. Diversos são os divisores sendo eles: barragens; tapumes; portas; cortinas; cruzamento de ar e reguladores (Demin, 2014).

A Norma Reguladora de Mineração (NRM) publicada pela portaria nº 36, especifica os critérios básicos para a ventilação em atividade de subsolo, para a elaboração de um projeto de ventilação. Esse projeto deve conter no mínimo dados como a vazão, direção e sentido do fluxo de ar, localização e função de todas as portas, barricadas, cortinas, diques, tapumes e outros dispositivos utilizados para o controle do fluxo de ventilação.

Além disso, a Norma Regulamentadora NR 22.24 considera que todas as frentes de lavras devem ser ventiladas por ar fresco proveniente da corrente principal ou secundária, sendo proibida a utilização do mesmo poço para entrada e saída de ar. A vazão de ar necessária em minas de carvão, para cada frente de trabalho, deve ser de, no mínimo, seis metros cúbicos por minuto por pessoa (NR 22.24).

3.3. Exposição a gases nocivos em minas subterrâneas de carvão

A Norma Regulamentadora nº 22, publicada através da Portaria nº 3.214/1978, estipula as principais normas de segurança e saúde dos trabalhadores. Tendo como objetivo disciplinar os preceitos a serem observados na organização e no ambiente de trabalho, com a busca permanente da segurança e saúde dos trabalhadores. Assim, foi determinado que as atividades desenvolvidas na mina devam ser supervisionadas por profissional legalmente habilitado e que, se constada condições de risco grave e iminente para a saúde e segurança dos trabalhadores, deverão ser interrompidas.

Com isso, diversos fatores podem colocar em risco a saúde e segurança do trabalhador e associado a isso, está à exposição deste a concentração de gases presentes no ambiente subterrâneo. Os gases presentes nesses ambientes não são

nocivos, mas, à medida que os trabalhadores se expõem em um tempo prolongado ou a concentrações maiores, diversos efeitos negativos podem ser provocados. (Torres, 2005). A Tabela 3.1 apresenta os principais efeitos provocados por diferentes concentrações de CH₄ e CO₂.

Tabela 3.1. Efeitos provocados por diferentes concentrações de gases em ambientes subterrâneos. (Torres, 2005).

Gás	% no Ar	Efeitos
CH ₄	>5	Não é venenoso Inflamável e explosivo
	<0,5	Inofensivo
CO ₂	3	Aumento da frequência da respiração
	5	Intensificação (três vezes) da respiração
	10	Estado de coma
	20-25	Morte em poucos segundos

A Norma Regulamentadora NR-15, publicada através da Portaria nº 3.214/1978, estabelece os limites de tolerância para atividades e operações insalubres nas quais condizem com as exposições de trabalhadores a ambientes fechados. Além desta, a NR 22-28 publicada através da Portaria nº 3.214/1978, estipula ações de prevenção e combate a incêndio e de explosões acidentais, considerando que acima de zero vírgula oito por cento em volume de metano no ar, será proibido desmonte com explosivo.

Em outros países, existem regulamentações específicas para os processos de mineração como a norma norte americana *Mine Safety and Health Administration* (MSHA, 2001), apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Efeitos provocados por diferentes concentrações de gases em ambientes subterrâneos. (Torres, 2005).

Nome	Símbolo	NR15 ^a	MSHA ^b
		ppm	
Dióxido de Carbono	CO ₂	3900	5000
Metano	CH ₄	-	-

^aNorma Regulamentadora 15. ^bAgência Americana de Segurança e Saúde nas Minas (do inglês, *Mine Safety and Health Administration*).

As diferenças nos valores dos limites de tolerância estão atreladas as características de mineração em cada país, sendo que nesses, são adotados diferentes valores relacionados ao percentual de oxigênio admissível para garantir a saúde e segurança dos trabalhadores (Torres, 2005).

Assim, este estudo se faz importante, pois a concentração de gases em ambientes subterrâneos permite que sejam identificados os principais pontos que expõem os trabalhadores a maiores riscos de segurança, garantido dessa forma a saúde e higiene desses.

3.4. Aproveitamento energético

Diversas formas estão sendo estudadas para o aproveitamento de gás de mina de carvão no mundo. Em países como a Austrália e os Estados Unidos, sistemas são implantados em atividades de mineração que permitem a captação do metano no final do sistema de ventilação, por exemplo.

Segundo Su (2005), três formas podem ser aplicadas para o aproveitamento do metano como matriz energética. São elas: a ventilação do ar de minas; o gás drenado a partir de poços antes da mineração e o gás existente em minas já operadas.

Neste trabalho, a forma que abordaremos sobre o aproveitamento do metano como matriz energética é referente à ventilação de ar de mina, isso porque as minas estudadas estão em atividade.

Considerando que a concentração de metano na saída do exaustor é baixa, fato que ocorre devido a sua diluição no sistema de ventilação, algumas técnicas podem ser aplicadas para o aproveitamento do metano nesses locais. São elas: Reator térmico de fluxo reverso (do inglês, *Thermal flow-reversal reactor* - TFRR); Reator catalítico de fluxo reverso (do inglês, *Catalytic flow-reversal reactor* - CFRR) e Catálise monolítica reversa (do inglês *Catalytic monolith reversal* - CMR). (Karacan, 2011). Suas principais características estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Principais características das técnicas de TFRR, CFRR e CMR. Adaptado (Su, 2005).

Características	TFRR	CFRR	CMR
Princípios de operação	Fluxo reverso	Fluxo reverso	Reator monolítico
Catálise	Não	Sim	Sim
Temperatura de autoignição	1000°C	350-800°C	500°C
Ciclo de duração	Curto	Longo	Contínuo
Concentração mínima de CH₄	0,20%	0,10%	0,40%
Possibilidade de recuperação de calor para gerar energia	Pode precisar de combustível adicional para aumentar a concentração de CH ₄ e mantê-la constante	Pode precisar de combustível adicional para aumentar a concentração de CH ₄ e mantê-la constante	Pode precisar de combustível adicional para aumentar a concentração de CH ₄ e mantê-la constante
Variabilidade de concentração de CH₄	Variável	Variável	Variável
Tamanho da planta	Enorme	Grande	Reduzida
Operação	Muito complicada	Muito complicada	Simples

Com base em um estudo de caso desenvolvido por (Su, 2005) em uma mina na Austrália, comprovou-se que é possível através das concentrações de metano, que é superior às concentrações mínimas informadas na Tabela 3.3, ter um aproveitamento do gás de 100% na saída da ventilação validando essas técnicas. A autora enfatizou que cuidados durante todo o processo devem ser tomados, principalmente com o fluxo de metano disposto no sistema já que o mesmo sofre alterações em sua concentração.

Assim, o estudo da concentração deste gás no sistema de ventilação é válido em virtude principalmente de seu aproveitamento energético que ainda não é realizado no Brasil.

3.5. Emissões fugitivas de Gases de Efeito Estufa (GEE)

De acordo com a resolução do CONAMA nº 382, emissões fugitivas são caracterizadas pelo “lançamento difuso na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte desprovida de dispositivo projetado para dirigir ou controlar seu fluxo”.

As emissões fugitivas decorrentes do processo de mineração resultam na contribuição para o agravamento do efeito estufa. Estudos desenvolvidos por Carras

(2009) na Austrália, aplicam metodologias nas quais permitem estimar emissões de diferentes gases (CO_2 , CH_4 , SO_x , NO_x , entre outros) geradas a partir de minas a céu aberto. A metodologia empregada para essas estimativas consiste na utilização de cilindros colocados sob o solo, que permitem controlar o fluxo e diluição dos gases proveniente desses ambientes. Assim, posteriormente é realizado o cálculo das emissões através da associação de parâmetros de concentração dos gases, diluição, fluxo, área e tempo.

Na África do Sul, estudos foram realizados por Cook (2012) a fim de estimar as emissões de metano e dióxido de carbono em minas subterrâneas de carvão. Para isso, durante dois meses, foram realizadas coletas de gás em tubos de aço, além do monitoramento da vazão e das condições de exploração da mina. Concluíram que as concentrações de dióxido de carbono seguiram as concentrações de metano e para este último, estimou-se a emissão de 72 Gg/ano.

Na Índia, Harpalani (2009) estimou a emissão de metano em duas minas subterrâneas de carvão. Para isso, foi desenvolvido o cálculo com base em valores de concentração e vazão do metano presente nas minas.

No Brasil, foi publicado pela Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM 2006), (ABCM, 2010) dois inventários de emissões de gases de efeito estufa no setor energético, no qual tem como diretriz as emissões fugitivas na mineração e beneficiamento do carvão mineral. Nestes, a metodologia empregada baseia-se no IPCC (1997), onde é realizada uma estimativa de CH_4 e CO_2 gerados a partir das atividades de mineração subterrânea, a céu aberto e pós-mineração. A estimativa consiste em uma fórmula composta pela produção de carvão (fornecido pelas carboníferas), fator de emissão do gás e fator de conversão.

Considerando que as estimativas da emissão de metano nestes inventários são referentes aos valores de produção das minas no qual é fornecido pelas mineradoras, este estudo se faz importante pois é o primeiro estudo realizado no país que comparou metodologias de emissão e determinou as emissões a partir da coleta de gás gerada em cada mina. Além disso, as coletas possibilitaram a

quantificação e a estimativa da emissão do dióxido de carbono, estudo este pioneiro em minas de carvão do país.

3.6. Métodos analíticos para a coleta, identificação e quantificação dos gases

A cromatografia gasosa (CG) tem sido o método mais comum utilizado para a quantificação e monitoramento de gás no ar ambiente (Franco et al., 2014, Marc et al., 2015). Trata-se de um método físico-químico de separação, identificação e quantificação de espécies químicas no qual exige que as amostras sejam em alguns casos, analisadas em bancada (Grob, 2004). Para que a identificação e quantificação das amostras sejam bem sucedidas, é necessária a eficiência do equipamento que, segundo Bonato (*apud* Collins 2006) permite a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra.

Em um cromatograma ideal, os picos apresentam-se separados e simétricos, porém, em alguns casos, pode haver sobreposição parcial devido a problemas associados a deficiências na coluna que estão associados de maneira geral a temperatura e a injeção da amostra. Kaminski (2003), avaliou a determinação de CO, CH₄ e CO₂ através do uso da cromatográfica gasosa indicando que é possível por essa técnica caracterizar amostras de CH₄ e CO₂ em baixas concentrações, salientando que o CO é um gás que em concentrações baixas pode coeluir com O₂ causando um erro imprescindível quando analisado por esta técnica sendo necessário assim, avaliar a coluna e o método utilizado para sua quantificação.

Além do cuidado com a determinação dos parâmetros cromatográficos para análise dos gases é importante garantir que não haja interferência de poluentes nas amostras sendo necessário desta forma, avaliar o desempenho de coletores para garantir desta forma o transporte e a integridade das mesmas (Glatzel, 2008).

Testes realizados por Rochette (2003) avaliaram a eficiência do armazenamento de amostras gasosas em seringas e em frascos de vidro (Extainers[®], Labco) analisando parâmetros de vácuo e mecanismos de adsorção, desorção e estabilidade de N₂O. O autor conclui que o nível de vácuo é de 98% em

até 136 dias garantindo a preservação da amostra na qual apresenta variações na concentração devido a interações com a superfície interna dos frascos.

O potencial de vedação e de difusão de amostras coletadas de gás também são parâmetros que foram estudados por Glatzel (2008). Nesse estudo foi avaliado o desempenho de armazenamento dos gases como o CO₂, CH₄ e N₂O de acordo com o número de perfurações nos septos. Não há perda da integridade das amostras quando realizados até 25 perfurações nos Extainers[®], sendo estes indicados para o armazenamento das amostras, ao contrário dos frascos com tampas de crimpagem (do inglês *Crimp Cap vials*), outro frasco estudado.

Kurkartz (2014) avaliou o desempenho de Vacutainers[®], tubos utilizados para a coleta de amostras de sangue, concluindo que o uso deste coletor não se mostrou eficiente para análises quantitativas de metano e dióxido de carbono. Também, comparou seu desempenho com outros coletores (Exetainers[®] e Tedlars[®]), confirmando assim que este coletor não reproduz bons resultados para a quantificação destes gases.

Lange (2008) estudou o armazenamento de CO₂, N₂O e CH₄ em frascos de vidro com quatro tipos de septos de borracha butílica durante 90 dias. Para isso considerou que todos os septos são semelhantes, sendo identificados como feitos dos mesmos materiais, não sendo fornecido pelos fabricantes o tipo de processo e formulação de cada um. Concluíram que, apesar da similaridade, o desempenho quanto ao armazenamento das amostras não foi o mesmo sendo apenas um (*Chlorobutyl*//50) o ideal para o armazenamento dos três gases.

Os sacos de amostragem (do inglês *bags*) também são utilizados para a coleta e estocagem de amostras de gases orgânicos e inorgânicos. Eles são construídos a partir de vários materiais, incluindo fluoreto de polivinil (PVF: Tedlar[®]), politetrafluoroetileno (PTFE: Teflon[®]), poliéster, teflon, polietileno, alumínio e fluorocarbonetos (Peach, 1986) e estão disponíveis em diferentes volumes. Fortune (2012) avaliou diferentes tipos de sacos a fim de determinar qual a melhor opção para análises de amostras ambientais e de odores, concluindo que não há um saco

“ideal” informando que cada saco apresenta vantagens e desvantagens que podem comprometer a amostragem.

Mochalski et al. (2009) estudou cinco tipos de sacos, Nalophan, Tedlar (camadas transparentes), Tedlar (camadas pretas), Teflon e Flexfuel, para amostragens e armazenamento de enxofre. Os autores concluíram que os Flexfoil são a melhor escolha para o armazenamento dos compostos analisados em até 24 h, indicando que os outros apresentam uma menor recuperação quando analisados em até 8 h. Além disso afirmaram que todos podem ser reutilizados, desde que haja uma correta limpeza dos mesmos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo e pontos de coleta

Foram estudadas três minas de carvão, as quais serão genericamente chamadas de minas A, B e C. São minas subterrâneas localizadas na jazida Sul Catarinense, pertencendo a Bacia do Paraná com carvões provenientes da Formação Rio Bonito, das camadas Barro Branco (minas A e C) e Bonito (mina B) (Figura 4.1).

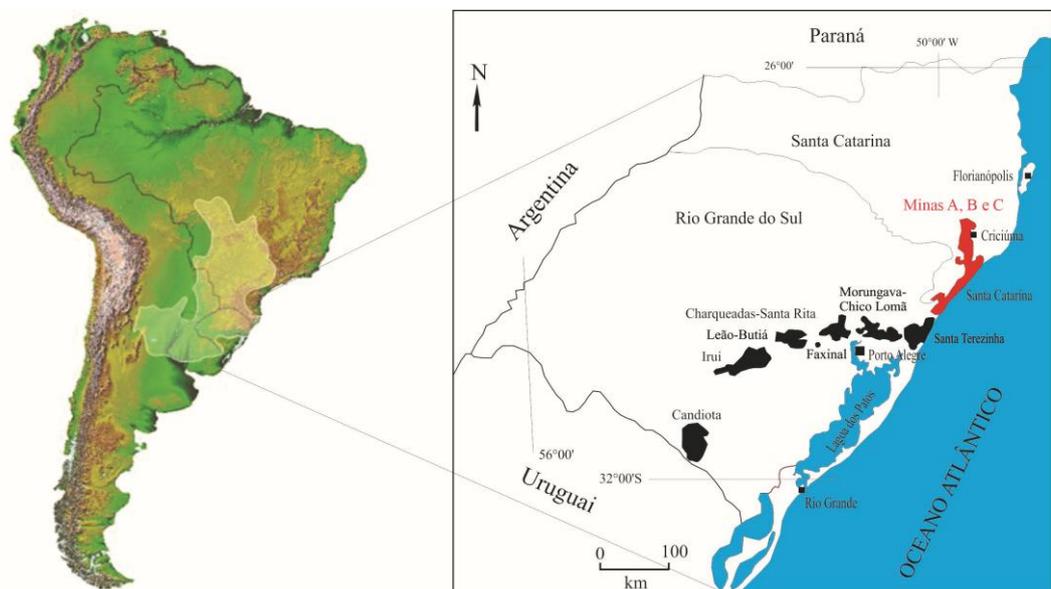


Figura 4.1. Mapa da América do Sul com destaque nas jazidas localizadas na região Sul do Brasil (em preto) e na Jazida Sul Catarinense (em vermelho) onde foi realizado este estudo (minas A, B e C). Fonte: Adaptado de CPRM (2003).

As coletas de gás nas minas foram realizadas em quatro campanhas (Tabela 4.1). Nas minas A e B as coletas foram realizadas em todas as campanhas e na mina C, por questões de logística e acesso, a coleta foi realizada apenas na terceira campanha.

Tabela 4.1. Pontos de coleta e atividades nas minas de acordo com cada campanha.

Campanha/Ano	Minas	Pontos de Coleta	Atividade da mina
Primeira/2014	A	Todos os pontos	Operando
	B	Todos os pontos	Operando
Segunda/2015	A	Todos os pontos	Operando
	B	Entrada e Saída de ventilação	Operando
Terceira/2016	A	Saída de Ventilação	Não operando
	B	Entrada e Saída de ventilação	Operando
	C	Todos os pontos	Não operando
Quarta/2016	A	Entrada e Saída de ventilação	Não operando
	B	Entrada e Saída de ventilação	Operando

Os pontos das coletas nas minas foram estratégicos sendo associados ao sistema de ventilação e também ao acesso em cada mina no qual é concedido pelas mineradoras. As coletas foram realizadas na entrada e saída principal, no retorno da ventilação, no exaustor, e em pontos onde ocorrem emanações de gases detectadas com o auxílio do equipamento (Altair 4 MSA). Este equipamento, fornecido pela mineradora, permitiu através de sensores, detectar altos teores de CH₄. Além disso, as coletas foram realizadas também em pontos específicos antes e após a detonação. A Figura 4.2 apresenta todos os pontos de coletas das minas, que, variaram de acordo com cada campanha (Ver tabela 4.1).



Figura 4.2. Representação dos pontos de coleta nas minas A, B e C.

Além das coletas de gás, outros procedimentos foram realizados em campo com o intuito de determinar as vazões dos gases em cada ponto. Para isso, as metodologias aplicadas foram baseadas nas desenvolvidas por Pinto (2006) e Ball (2005) sendo utilizado um Anemômetro (Kestrel® 4000NV), que possibilitou a obtenção de dados como temperatura (°C), umidade relativa (%), pressão (mbar) e velocidade do ar (m/s). Uma Trena digital (BOSCH GLM80 Professional) também foi utilizada para medir a área da seção transversal em cada ponto de coleta das galerias das minas.

4.2. Coletores

Para garantir a integridade e estabilidade das amostras coletadas, foram testados coletores comerciais e alternativos, com o intuito de possibilitar a reutilização de materiais, diminuindo assim custos de operação. As principais características dos coletores testados estão descritas na Tabela 4.2.

Foram testados frascos de diferentes materiais, com diferentes tipos de septos a fim de comparar seus desempenhos com os *Exetainers*® (comercial). Antes dos testes, os frascos alternativos foram lavados com água deionizada e *Extran*® e secos em estufa por 3 h, a 100°C, para garantir que não houvesse contaminação das amostras. Posteriormente, foram evacuados por 15 min com o auxílio de uma linha de vácuo utilizando uma bomba T-Station75 (Edwards). As amostras são recolhidas depois de encher/esvaziar a seringa duas a três vezes para assegurar a mistura efetiva da amostra de gás com a seringa. Uma porção de 15 mL de amostra de gás amostrada foi injetada nos frascos de 12 mL pré-evacuados. A amostra de gás de 15 mL é forçada para dentro dos frascos com uma agulha hipodérmica para criar uma pressão acima da atmosférica nos frascos.

Além dos testes com os frascos, também foram realizados testes com os sacos coletores, nos quais permitem uma amostragem em volume maior, que requer a utilização de uma bomba amostradora simples (Supelco) com capacidade de um saco por vez. Esse procedimento de coleta permite a sucção da amostra por meio do vácuo obtido dentro da câmara do amostrador, evitando assim a contaminação

da amostra. Antes dos testes, os sacos foram purgados com Nitrogênio (N₂), sendo este o mesmo gás de balanço do gás padrão utilizado.

Tabela 4.2. Principais características dos coletores.

Códigos	Tipo		Composição	Outras características	*Custo	Fabricante
	Nome comercial	Volume (L)			R\$	
Frascos						
VC-R	Vacutainer® Rubber	0.004	Polímero	Septo de borracha	0,89	Biocon
EX_BR	Exetainer® Butil Rubber	0.012	Vidro de borosilicato	PTFE/Silicone e borracha butílica	4,99	LABCO, UK
AV_S	Alternative Vials- Teflon/Silicone	0.012	Vidro de borosilicato	Termogreen™ LB-2, Φ 12.5 mm, Silicone	1,27	Hach / Supelco
AV-TS	Alternative Vials- Silicone	0.012	Vidro de borosilicato	White Φ 11 mm, PTFE/Silicone	6,45	Hach / Supelco
AV-BR	Alternative Vials-Butil Rubber	0.012	Vidro de borosilicato	Blue Φ12.5 mm, PTFE/Silicone e Red Φ 12.5 mm, borracha butílica/PTFE	3,88	Hach / Supelco
Sacos						
BA	SamplePro® FlexFilm	1	Não informado	PVF, equipado com uma válvula simples de polipropileno.	44,00	SKC Inc., USA
BB	Tedlar® Air Sample Saco s	3	Não informado	Polímero equipado com uma válvula simples de polipropileno	58,00	SKC Inc., USA
BC	Tedlar® Gas Sampling Saco	1	PVDF	Válvula de trava de plástico; Septo Thermogreen™ LB-2	40,00	Supelco
BD	Supel™, Inert Multi-Layer Foil	1	Multicamadas: Polietileno; Camadas de alumínio (metalizado); Nylon	Válvula de parafuso com septo Thermogreen™ LB-2	36,00	Supelco
BE	Tedlar® Gas Sampling Saco	0,6	PVDF	Válvula de trava de plástico; Septo Thermogreen™ LB-2 .	38,00	Supelco
Bomba de amostragem de vácuo			Dimensão (15,2x20,3x23,6 cm) Peso: 2,3 kg		3.400,00	Supelco

*Valores por unidade.

4.2.1. Testes para validação dos coletores

Após os procedimentos de limpeza e vácuo, os coletores foram submetidos a testes de coleta e estocagem. Nesses testes foram utilizados diferentes tipos de amostras, nas quais contém os gases de interesse de análise deste estudo: 1-

amostra sintética obtida da diluição de padrões gasosos; 2- amostras gasosas emanadas de solo no jardim da Faculdade de Química-PUCRS (Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil); 3- amostras gasosas coletadas no Túnel da Conceição (Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil); 4- amostras de ar ambiente de mina de carvão (Lauro Müller, Santa Catarina, Brasil).

O gás padrão foi utilizado de duas formas nos testes, sendo uma delas como gás concentrado e outra como gás diluído dez vezes em gás Hélio (He) em linha com misturador, indicando dessa forma, concentrações em torno de 5.000 ppm de CH₄, 1.000 ppm de CO₂ e 500 ppm de CO. Os frascos foram cheios com 15 mL de gás utilizando seringa sendo coletado direto da linha de gás e, os sacos, foram preenchidos com pressão positiva até volume indicado pelo fornecedor, direto da linha de gás (Abruzzi, 2015).

A amostragem para cada ponto de coleta no túnel da Conceição e na mina de carvão foi em triplicada, e os resultados foram expressos como médias de concentração dos gases em cada ponto de acordo com cada coletor. Os septos utilizados nos frascos foram novos, contendo apenas uma perfuração na qual é decorrente do procedimento de vácuo. Os sacos, com exceção dos BB e BC que foram utilizados anteriormente em outras análises, também eram novos. As primeiras análises foram realizadas 2 e 24 h após a amostragem feita no túnel e na mina respectivamente. Os procedimentos de coletas por frascos (a) e por sacos (b) estão ilustrados na Figura 4.3.



Figura 4.3. Procedimentos de Coleta de amostras gasosas em: a) Coleta nos frascos realizada na mina de carvão. b) Coleta nos sacos realizada na mina de carvão.

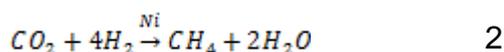
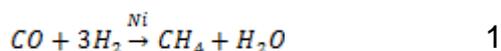
Os resultados desses testes foram expressos na forma de recuperação percentual (R%), calculadas pela divisão entre a concentração do gás no tempo t e a concentração no tempo inicial (t_0) multiplicada por 100.

Neste trabalho, serão discutidos os dados referentes às coletas realizadas no túnel da Conceição em Porto Alegre e na mina de carvão. As análises com gás padrão e com amostras emanadas do solo já foram discutidas e validadas por outro trabalho desenvolvido pelo grupo do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAmb) da PUCRS (Abruzzi, 2015).

4.3. Cromatografia a gás

As identificações e quantificações das amostras gasosas foram realizadas em um cromatógrafo a Gás PerkinElmer, modelo Clarus 580, com detector do tipo FID (*Flame Ionization Detector*), equipado com metanador.

A utilização de um detector do tipo FID, implica na queima de moléculas presentes nas amostras e conseqüentemente na liberação de elétrons que responde a quase todo tipo de composto (Collins, 2006). O gás de arraste utilizado neste detector foi o Hélio (99,9997%). O metanador permite que o CO e CO₂ sejam cataliticamente reduzidos a metano com excesso de hidrogênio, podendo ser detectado no FID como apresentado nas reações 1 e 2:



Para a análise das amostras foram testadas duas colunas, descritas na Tabela 4.3, com o intuito de verificar o comportamento da fase estacionária e avaliar o desempenho quanto à determinação e quantificação das amostras de gás padrão e de amostras reais de GEE.

Tabela 4.3. Condições experimentais utilizadas nos métodos analíticos cromatográficos.

Parâmetros	Métodos	
	1	2
Coluna	Coluna megabore Elite Plot Q, 30 m x 0,53 mm	Coluna megabore Carbonex 1010, 30 m x 0,53 mm
Forno	50°C (Isotérmico)	35°C (6 min) to 150 °C a 20 °C/min
Injetor (°C)	200	200
Volume do Injetor (µL)	50-400	50-400
Modo de Injeção	Split	Split
Detector	FID com metanador. 350 °C	FID com metanador. 400 °C
Vazão	Hélio, 10 mL/min	Hélio, 10 mL/min
Tempo de corrida	5 min	20 min

No Método 1, a coluna capilar utilizada foi a Elite Plot Q com 0,53 mm interno, 20 µm de espessura de filme de fase estacionária *polystyrene-divinylbenzene* e 30 m de comprimento. A temperatura utilizada no forno foi de 50 °C (método isotérmico) conforme procedimento desenvolvido por Bonetti (2016). A temperatura do injetor e detector foram respectivamente 200 e 350 °C, e a vazão do gás de arraste de 10 mL min⁻¹. O tempo total de análise, após otimização, neste método é de 5 min.

No Método 2, a coluna utilizada foi a Carbonex 1010 com comprimento de 30 m e 0,53 mm de diâmetro interno e fase estacionária *Carbon molecular sieve phase*. A rampa de aquecimento do forno foi de 35°C (6 min), e taxa de 20°C min⁻¹ até 150°C (2 min). A temperatura do injetor e do detector foram 200 e 400°C respectivamente. Manteve-se, assim como o outro método, o Hélio (com vazão de 10 mL min⁻¹) como gás de arraste. O tempo de análise após otimização, neste método é de 20 min. As amostras foram injetadas através do auxílio de uma microseringa *gastight* (500 µL, agulha de 0,5 mm, PerkinElmer™).

4.3.1. Padrões de gás

Foram utilizados cinco padrões de referência gasosos para a calibração dos equipamentos de medida e para a quantificação das amostras. A composição e concentração desses padrões estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Padrões de referência gasosos utilizados nas análises.

Códigos	Gás	Composição		Fabricante	Pureza
		($\mu\text{mol/mol}$)	(%)		
A1	CO ₂	10.000	1	Air Product	
	CO	5.000	0,5		
	CH ₄	50.000	5		
	N ₂	Balanço			
A2	CO	503	0,05	Air Product	
	CH ₄	504	0,05		
	N ₂	Balanço			
A3	O ₂		21	Air Product	99,998
	N ₂		79		
A4	O ₂		100	Air Product	99,999
A5	N ₂		100	Air Product	99,9992

As curvas de calibração foram construídas a partir da diluição desses gases utilizando para isso duas cápsulas de gás de 100 mL cada. Essas cápsulas possuem um septo de silicone e tiveram seus volumes calibrados. Uma das cápsulas era cheia com N₂, utilizado para diluição, e outra com a mistura de gás padrão. Para a transferência de volume dos gases de uma cápsula a outra, foi utilizado uma seringa *gastight* de 10 mL. Um soprador térmico foi utilizado para garantir a homogeneidade da mistura na qual foi feita em balanço de nitrogênio, mesmo gás de balanço dos padrões.

4.3.2. Testes para validação dos métodos de análise

A fim de avaliar os métodos 1 e 2 foram realizados testes com amostras dos gases padrões (ver Tabela 4.4) e também de ar ambiente. Os primeiros testes foram realizados com a coluna megabore Elit Plot Q (Método 1) que foi indicada pelo fabricante para análises de gases como CO, CH₄ e CO₂ em baixas concentrações.

Para estas análises, devido a sensibilidade do detector FID e o uso do metanador, foi efetuado a reposição do catalisador (*Catalyst 9000 Methanizer*) e também alterações na saída de fluxo do gás (*split*), sendo esses de 1:10 e de 1:1. Além disso, durante as análises foram realizadas modificações na seringa que é utilizada na injeção das amostras no cromatografo. Por possuir agulha removível, foi adaptado na seringa uma válvula na qual permite que a amostra não seja contaminada com ar externo (Figura 4.4).



Figura 4.4. Seringa com válvula adaptada para análises dos Métodos 1 e 2.

Assim, foram injetados diferentes volumes do Padrão A1, que contém os três gases de interesse, e posteriormente foram injetadas amostras dos outros Padrões (A2 a A5) e de ar ambiente. Estes testes foram reproduzidos na coluna megabore Carbonex (Método 2) a qual, assim como a coluna megabore Elit Plot Q, indicada pelo fabricante para a análise desses gases.

Para avaliar o comportamento de amostras reais nas duas colunas, foram realizados testes com gás proveniente do escapamento de um automóvel. Este automóvel é abastecido com gasolina que é obtida a partir do refino de petróleo e composta basicamente com uma mistura de hidrocarbonetos e de 18 a 27% de álcool etílico anidrido (Petrobras, 2015). Para a amostragem foram utilizados frascos que foram cheios (15 mL) com o auxílio de uma seringa, sendo coletados em diferentes momentos, de acordo com a intensidade da aceleração do veículo.

Todas as análises cromatográficas foram realizadas injetando volume de 300 μL para cada amostra em ambos os métodos, com exceção das curvas de calibração nas quais foram analisados diferentes volumes (50 μL à 300 μL).

4.4. Segurança no trabalho

Para avaliação das concentrações dos gases (CH_4 e CO_2) em relação aos limites estabelecidos pela legislação de segurança de trabalho brasileira (NR15) e norte Americana (MSHA), (ver Tabela 3.2) foram considerados os seguintes fatores:

- a) As concentrações avaliadas foram referentes aos pontos de coleta, podendo dessa forma sofrer alterações durante o sistema de ventilação;
- b) Foram consideradas as condições de trabalhos referentes apenas ao dia da coleta;

c) O limite de exposição diária considerada para cada trabalhador é de oito horas diárias.

A avaliação foi realizada de modo comparativo, sendo considerado para isso, as concentrações (ppm) dos gases em cada ponto das minas *versus* os limites permitidos de exposição.

4.5. Cálculos para o aproveitamento energético

Os valores considerados para o aproveitamento do CH₄ são baseados nos estudos desenvolvidos por Karakan (2011) e Su (2005). Nestes, as concentrações necessárias desse gás se diferem de acordo com cada técnica, sendo elas:

- ✓ Fluxo térmico no reator inverso (2.000 ppm);
- ✓ Fluxo catalítico no reator inverso (1.000 ppm);
- ✓ Catálise monolítica no reator (4.000 ppm).

Assim, para a avaliação do possível aproveitamento energético, foram levadas em consideração as concentrações de CH₄, comparando estas com as indicadas em cada técnica. É importante ressaltar que estas técnicas estão associadas a captura do gás na saída da ventilação.

4.6. Cálculos para emissões fugitivas dos GEE

Os cálculos utilizados para estimar as emissões fugitivas de gases de efeito estufa (GEE) proveniente das minas estudadas, foram baseados em métodos desenvolvidos pelo IPCC e comparados com estudos realizados por Harpalani (2009) e Lloyd (2005).

Para esses cálculos foram utilizadas as vazões mássicas de CO₂ e CH₄ estimadas a partir das concentrações, temperaturas, pressões e vazões determinadas em alguns pontos nas minas de carvão monitoradas nesse estudo.

Em todos os cálculos foi considerado comportamento ideal para os gases estudados e utilizada a equação de estado ($PV = nRT$) para as conversões necessárias.

Para a estimativa anual de emissão do CH_4 , a primeira metodologia (**M1**) utilizada foi baseada no método *Tier 1* (Equação 4.1), desenvolvido pelo IPCC (2006)

$$E_{T1} (\text{GgCH}_4) = FE \times \text{TPC} \times FC \quad (4.1)$$

Onde: FE - Fator de emissão ($\text{m}^3 \text{CH}_4 / \text{t}$); TPC - Produção de carvão em toneladas/ano; FC - Fator de conversão ($\text{Gg} / 10^6 \text{m}^3$).

No método *Tier 1* foram consideradas as seguintes condições: as produções das minas A, B e C (t/ano); Fator de emissão ($10 \text{m}^3/\text{t}$) referente a minas com baixa geração de gás (IPCC, 2006); Fator de conversão de unidades ($6 \times 10^{-7} \text{Gg}/\text{m}^3$).

Devido a variabilidade da concentração de gás ao longo do circuito de ventilação das minas, outro método (**M2**) apresentado para determinar a emissão anual de CH_4 , é o *Tier 3* (Equação 4.2), também desenvolvido pelo IPCC (2006) e apresentado por Irving (1999). Este método foi elaborado para substituir o *Tier 1* em minas com baixa concentração de CH_4 (até 1.000 ppm), considerando para a estimativa o fluxo de ar da ventilação.

$$E_{T2} (\text{GgCH}_4) = (0,05\% (\text{CH}_4) / 100) \times \text{TFD} \times 365 \text{ dias} \quad (4.2)$$

Onde: TFD –fluxo diário de gás na saída de ventilação (m^3/dia).

Os fatores considerados no método *Tier 3* foram a concentração de CH_4 (0,05%) e o fluxo total diário de ar emitido pela mina à atmosfera em um ano com 365 dias.

Outra metodologia utilizada para o cálculo de emissão foi desenvolvida por Harpalani (2009) para a determinação de CH_4 . Nesse método (**M3**) utiliza uma

média das concentrações do gás na mina e a vazão de ar proveniente do sistema de ventilação. Neste trabalho a concentração e vazão considerada para este cálculo, foi a da saída das minas visto que é nesse local que a taxa de vazão mássica é maior. Para os cálculos para a determinação da vazão mássica dos gases, os parâmetros medidos foram convertidos considerando os valores de pressão (1 atm) e temperatura (20 °C) de referência adotados pelo IPCC (2006) e os medidos *in situ*. Neste trabalho foi utilizada esta mesma metodologia para os cálculos de emissão de CO₂ emitidos pelas minas pois, a coleta possibilitou o monitoramento e quantificação desse gás na saída de ventilação das minas.

Para a realização das estimativas de emissão de GEE em CO₂ equivalente, foi aplicada a metodologia do IPCC (2006) que considera as emissões de CO₂, CH₄ e N₂O, multiplicando essas pelo Potencial de Aquecimento Global (do inglês, *Global Warming Potential- GWP*) de cada gás em relação ao CO₂ (Equação 4.3).

$$ECO_{2e} = ECO_2 \times 1 + 21 \times ECH_4 + 298 \times EN_2O \quad (4.3)$$

Os valores de óxido nitroso (N₂O) foram desconsiderados neste trabalho, visto que esse gás não é detectado pelo método utilizado para obter as concentrações de CH₄ e CO₂.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Validação dos métodos de análise

As primeiras análises com o Padrão A1 na coluna Elit Plot Q (Método 1) resultou em uma boa separação dos analitos e na simetria dos picos (Figura 5.1). Conforme Bonato (*apud*, Collins 2003) essas características são necessárias para a obtenção de um cromatograma ideal.

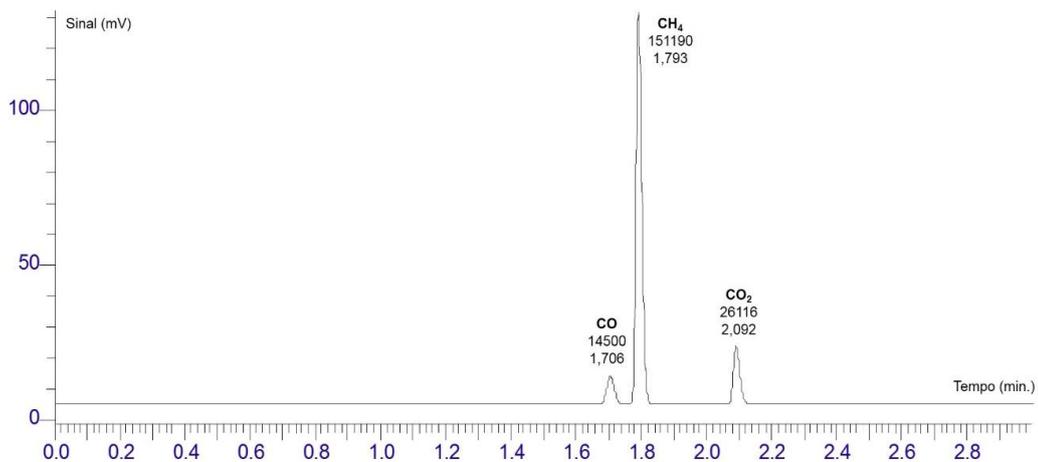


Figura 5.1. Cromatograma do Padrão A1, analisado pelo Método 1.

De acordo com a Figura 5.1 é possível identificar três picos que são referentes aos três gases presentes no Padrão A1. Os tempos de retenção foram de 1,706; 1,793 e 2,092 min para CO, CH₄ e CO₂, respectivamente, onde os picos são proporcionais às concentrações conhecidas desses compostos.

Quando analisadas amostras de ar ambiente por este mesmo método, observou-se que o valor de área referente ao CO, característico neste tipo de amostra, eram significativamente superiores (~40 ppm) que as reportadas por literatura para a atmosfera urbana em Porto Alegre (0,4 ppm, FEPAM, 2015). Assim,

em uma busca mais aprofundada na literatura, encontrou-se estudos que indicam interferências de gases em detectores do tipo FID. Por exemplo, Kaminski et al. (2003) demonstraram o potencial de um artefato na medida do CO, devido sua coeluição com outro gás (indicado neste trabalho como P1), quando analisado por FID com metanador. Além deste estudo, Bonato (*apud*, Collins 2003) afirma que a instabilidade química decorrente de processos analíticos pode afetar a reprodução dos compostos, nos quais, um dos principais contaminantes é o oxigênio, devido ao seu poder de oxidação.

Assim, foram realizadas injeções com amostras do Padrão A3 (ar sintético 21% O₂ e 79% N₂) para verificar o comportamento deste possível artefato. Os resultados (Figura 5.2) mostram que há o surgimento de picos fantasmas, nome este referenciado por Ciola (1985) a compostos não esperados em análises com determinados detectores, que acabam afetando na reprodução dos gases de interesse, neste caso o CO (mesmo tempo de retenção que o P1).

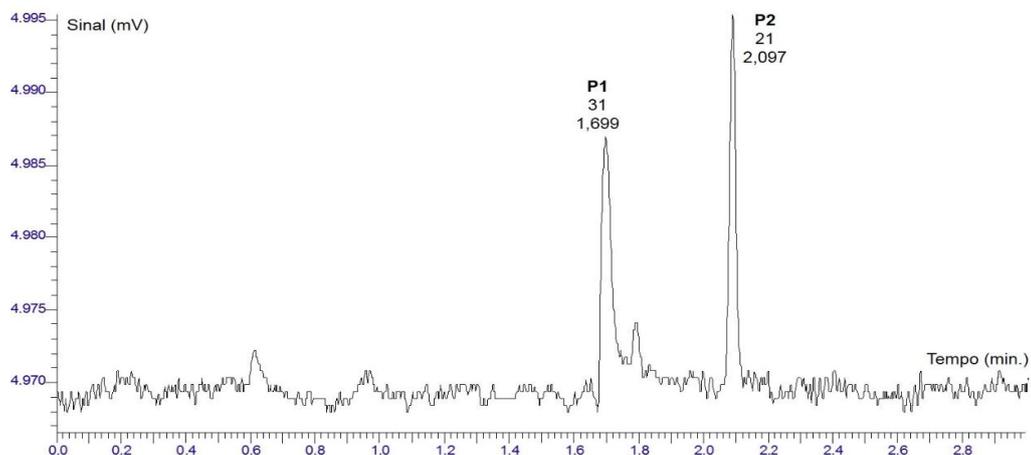


Figura 5.2. Cromatograma do Padrão A3 (ar sintético), analisado pelo Método 1.

Também foi possível identificar o aparecimento de um segundo pico (P2) com o mesmo tempo de retenção do CO₂. Esses picos não eram esperados já que o detector FID só é sensível a presença de gases combustíveis. Cabe salientar que a configuração e os métodos cromatográficos foram sugeridos pela fabricante do equipamento para a determinação de gases como o CO e CO₂ em baixas concentrações.

Novas análises foram realizadas a fim de estudar melhor o comportamento desses dois picos. Foram injetadas amostras dos padrões A4 (Oxigênio) e A5 (Nitrogênio), variando o volume das injeções.

De acordo com Ciola 1985, quando analisadas amostras de ar ambiente pode haver contaminação de ar externo conforme o uso da seringa. Assim, foi realizado a adaptação de uma válvula na seringa utilizada nas análises (Figura 4.4). Essa válvula permite controlar de maneira mais eficaz este tipo de contaminação, sendo possível avaliar desta forma, se estes picos são decorrentes deste processo ou se pode ser atribuído a outros fatores.

Utilizando as adaptações na seringa, observou-se que os valores do P2 (Figura 5.3) diminuíram consideravelmente, indicando desta forma que esta variação pode ser associada a contaminação decorrente deste mecanismo.

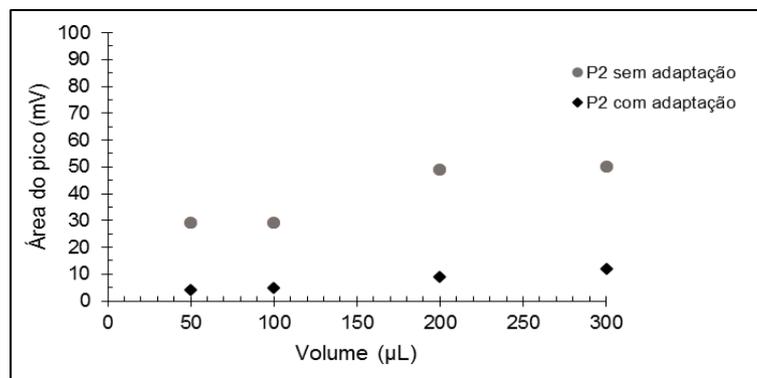


Figura 5.3. Sinais de diferentes quantidades de P2 obtidos a partir de análises realizadas utilizando o Método 1, sem e com adaptação de válvula na seringa de injeção.

Salienta-se que as concentrações do CO₂ podem variar de acordo com as atividades laboratoriais, já que este gás é utilizado em outros estudos. Além disso, destaca-se a presença deste pico em análises em que é injetado gases como He e N₂ os quais não geram sinais no FID, corroborando com a possibilidade de o aparecimento deste pico ser decorrente deste tipo de contaminação.

As análises com Padrão A4 (Oxigênio) resultaram em um aumento considerável do Pico 1 de acordo com o volume injetado, principalmente quando

comparando este (Figura 5.4) com a amostragem realizada para avaliar o P2, conforme mencionado anteriormente.

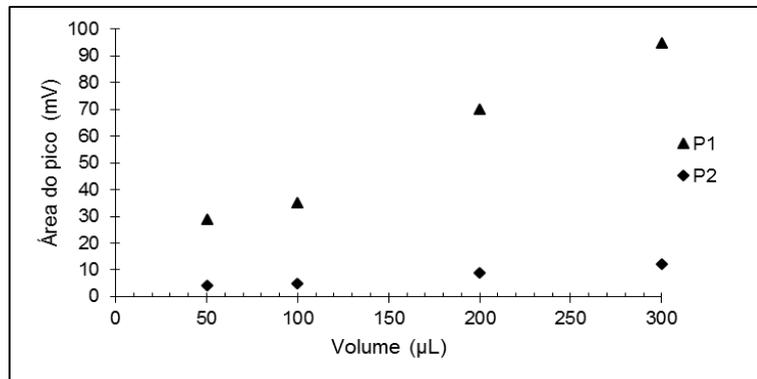
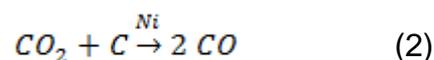
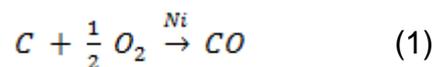


Figura 5.4. Sinais dos picos fantasmas P1 e P2 de diferentes quantidades injetadas do padrão A4 e A5 obtidos a partir de análises realizadas utilizando o Método 1.

Devido a este comportamento, este artefato (P1) pode tanto ser correlacionado a questões do mecanismo de injeção, como discutido por Rensburg (2007), quanto a problemas analíticos associados ao equipamento. De acordo com Kaminski et al. (2003), a coeluição de CO com o P1 ocorre de forma mais significativa geralmente em amostras de ar ambiente devido à alta concentração de O₂. Além disso, se o catalisador se tornar parcialmente carbonizado em decorrência de elevadas concentrações de hidrocarbonetos presentes nos gases de análise, ou de amostras que tenham elevadas quantidades de CO₂, pode haver uma deposição destes compostos na superfície do catalisador do metanador que contém, dentre outros elementos, o níquel. Este carbono depositado, na presença do O₂ ou CO₂ pode ser convertido em CO, causando aumento de sinal no FID para esse gás conforme as seguintes reações:



As interferências descritas acima são de particular importância e devem ser tidas em conta, quando concentrações baixas de CO têm de ser determinados. Isso

porque os tempos de retenção (ver Figuras 5.1 e 5.2) referentes ao CO e ao P1 são próximos.

Realizando uma comparação entre as áreas destes picos fantasmas (P1 e P2) e as áreas dos picos de CO e CO₂ em amostra diluída do padrão A1 (injetadas na mesma condição, 300 µL) pode-se verificar a contribuição dos artefatos nas quantificações dos compostos de interesse. Por exemplo, a média da área do pico de P1 e CO são 95 e 65 mV e as do P2 e CO₂ são de 12 e 150 mV, respectivamente. Dessa forma, de acordo com os valores de interferência de cada gás sobre as amostras, nota-se que o valor de P1 pode comprometer de forma mais importante a quantificação do CO do que o P2 a quantificação do CO₂. Assim, considerando que as amostras analisadas neste trabalho para a quantificação de CO₂ em uma área urbana e em minas de carvão são acima dessas médias (~800 mV), este artefato não compromete a quantificação desse gás nestas análises.

A fim de avaliar o comportamento desses gases em outros métodos, sob indicação técnica, foi realizado a troca da coluna cromatográfica (Método 2). A Figura 5.5 apresenta o cromatograma resultante da injeção do padrão A1.

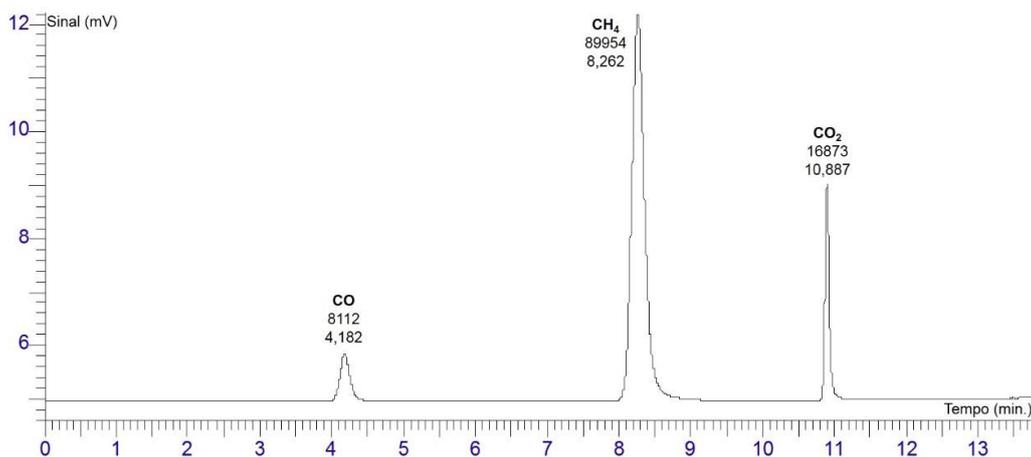


Figura 5.5. Cromatograma do Padrão A1, analisado pelo Método 2.

Conforme pode ser observado, assim como no Método 1, houve a separação dos gases de interesse, cada qual com seus diferentes tempos de retenção 4,182 min (CO), 8,262 min (CH₄) e 10,887 min (CO₂), com as áreas dos picos correspondendo com a concentração já conhecida de cada gás.

Também, foi realizado testes com outros padrões (como o A3) a fim de verificar o comportamento do P1 e P2 por este método de análise. Conforme pode ser observado na Figura 5.6, o tempo de retenção do P1 (2,923 min) e do CO (4,182 min, figura 5.5) são diferentes, o que indica que há a separação desses dois compostos quando analisados por este método.

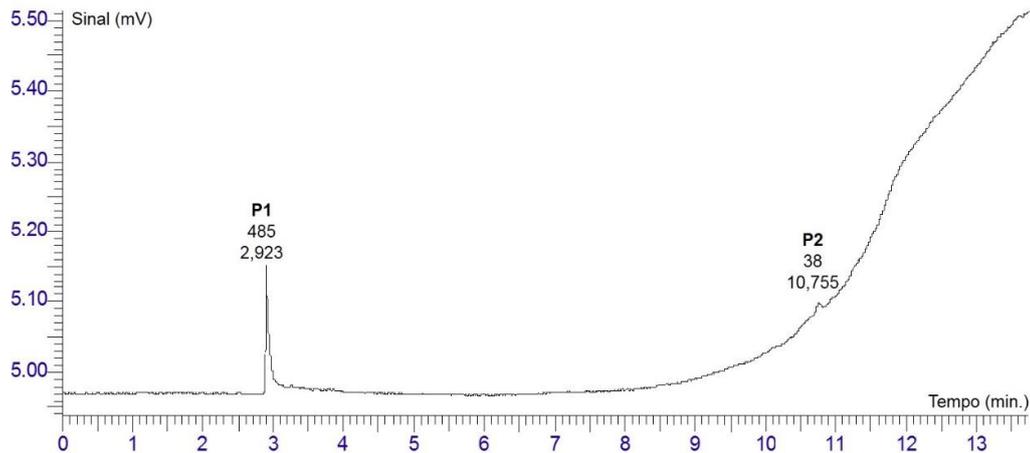


Figura 5.6. Cromatograma do Padrão A3 (ar sintético), analisado pelo Método 2.

Quanto a presença do pico P2 (tempo de retenção similar ao CO₂, figura 5.5), devido a problemas de contaminação conforme já mencionado anteriormente, foi realizado novas análises injetando o padrão A5 (Nitrogênio) sem e com a adaptação da válvula na seringa (Figura 5.7 A e B).

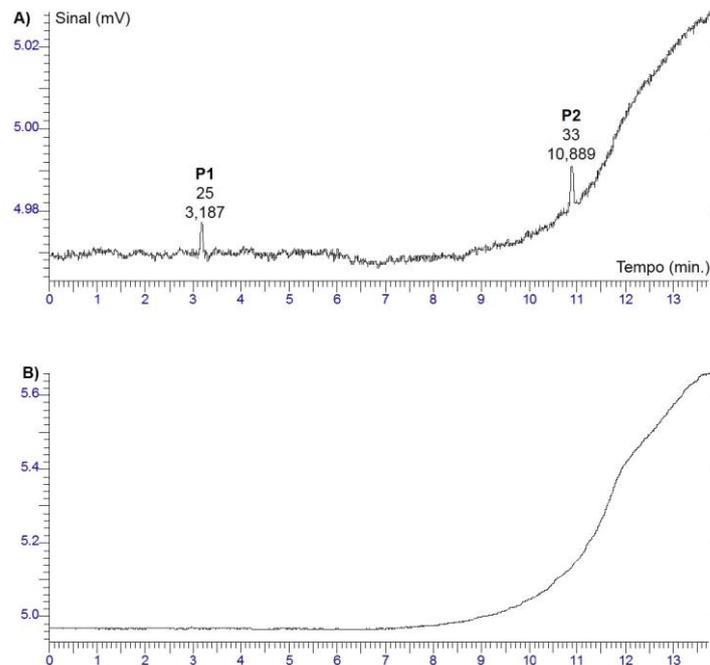


Figura 5.7. A) Análise do Padrão A5 sem válvula de adaptação pelo método 2. B) Análise do Padrão A5 com válvula de adaptação pelo método 2.

De acordo com a figura 5.7, realizando a adaptação na seringa, pode-se confirmar que o surgimento deste pico é referente a contaminação de ar externo visto que quando modificado o mecanismo de injeção, os picos fantasmas não são observados.

Sabendo que as análises realizadas no método 2 não comprometem a quantificação das amostras que contém CO, verificou-se seu limite de detecção (LD) neste método. Os testes indicaram que o LD é de 13 ppm, valor este que está abaixo do estabelecido pela Norma Regulamentadora de Segurança NR-15 para esse composto (39 ppm).

Visando verificar o comportamento de amostras de ar ambiente com presença de CO e CO₂, foram realizadas análises nos dois métodos (1 e 2) com amostras do escapamento de um veículo. Verificou-se grande variação nas concentrações desses gases conforme pode ser observado na Figura 5.8. Essas são decorrentes do processo de combustão que ocorre no veículo já que as amostras foram coletadas em diferentes momentos de aceleração do motor.

Os resultados obtidos (Figura 5.8 A) indicaram boa concordância para as concentrações de CO₂ em uma vasta gama de concentrações (700-15.000 ppm). Já para o CO (20-2500 ppm) verificou-se diferenças significativas (Figura 5.8 B), principalmente para as amostras com menores concentrações desse gás. Esses resultados confirmaram a influência do artefato causado pela coeluição e detecção simultânea do CO e de composto(s), gerados provavelmente em reações indesejáveis entre o oxigênio presente na amostra e carbono acumulado no catalisador do metanador, detectáveis no FID.

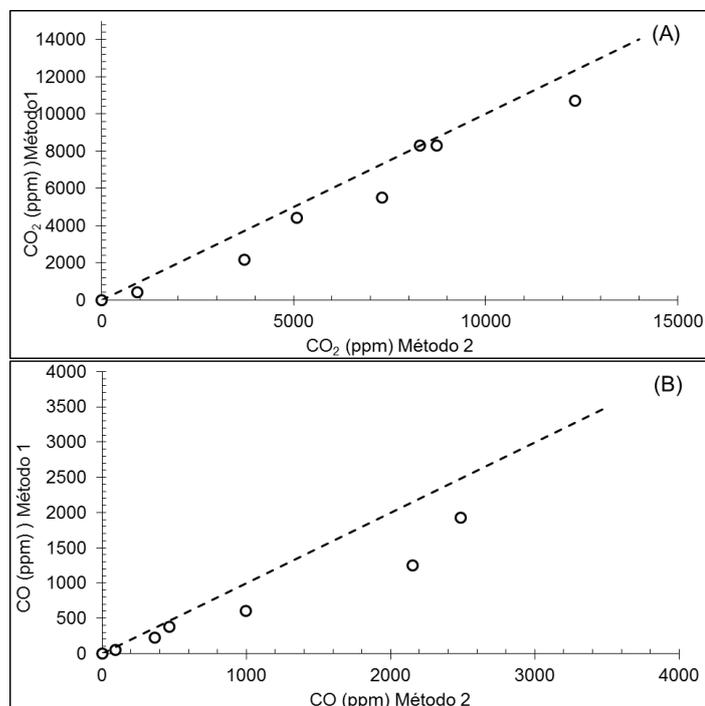


Figura 5.8. A) Amostras de CO₂ analisadas pelo método 1 e 2. B) Amostras de CO analisadas pelo método 1 e 2.

O uso do Método 1 não é recomendado para a análise de CO em amostras de ar ambiente ou que contenham oxigênio, em função do artefato descrito anteriormente. A quantificação precisa de CO, nessas condições, só é possível se sua concentração estiver acima de 185 ppm. Nessas condições a interferência do artefato equivale a 3 vezes o valor do ruído, valor similar a precisão geral do método. Quando da ausência do oxigênio na amostra, o limite de detecção desse método para o CO é 5 de ppm. Já para o CO₂ em baixas concentrações,

recomenda-se que seja analisado minuciosamente o sistema de injeção pois o surgimento do P2 está diretamente associado a este mecanismo de contaminação.

O Método 2 é indicado para análise simultânea de todas os gases analisados neste trabalho pois, nas condições testadas, não foi verificado nenhuma interferência na quantificação dos analitos de interesse. Entretanto, cabe indicar que esse método apresenta um limite de detecção para o CO de 13 ppm, o que pode restringir seu uso em algumas aplicações que necessitem maior sensibilidade.

Cabe destacar que o Método 1 tem como principal vantagem o curto tempo de análise (5 min). Além disso, por ser um método isotérmico, permite o encadeamento direto entre análises, o que aumenta a produtividade. Já o Método 2 apresenta um tempo maior de análise (13 min) e por utilizar um gradiente de temperatura no forno necessita um tempo suplementar de equilíbrio entre duas injeções (+ 10 min). O tempo maior de análises gera um aumento no custo final utilizando esse método. Finalmente cabe salientar que o uso de colunas do tipo utilizada no Método 1 é bastante usual. Não há indicação clara nos estudos avaliados, se a presença potencial do artefato foi levada em conta. Os resultados obtidos no presente estudo indicam claramente a necessidade de uma avaliação detalhada dos métodos analíticos, em especial quando da aplicação de amostras contendo oxigênio e teores baixos-médios de CO, como é o caso de do ar de minas de carvão.

5.2. Validação dos coletores

Nesse item serão discutidos os resultados referentes aos testes com amostras coletadas no túnel da Conceição e na mina de carvão. Essas amostras foram analisadas utilizando o Método 1. Nesses ambientes, o CH₄ e CO₂, gases de efeito estufa, não apresentaram problemas referente as suas quantificações por esse método, não comprometendo a avaliação da validação dos coletores.

Os testes realizados com o gás padrão A resultou na eliminação de alguns coletores, como o VC que não são indicados para esta finalidade pois, apresentam

perdas de até 90% nas primeiras 24 h (Kurkartz, 2014). Assim, para as coletas realizadas nos ambientes discutidos neste trabalho, foram utilizados os frascos AV_TS, AV_S, AV_BR e EX_BR e os sacos BC, BD e BE (ver Tabela 4.2).

5.2.1. Amostragem no Túnel da Conceição

A fim de avaliar o comportamento dos coletores com amostras reais, foi realizado a coleta dentro de um túnel com intenso tráfego de veículos (Túnel da Conceição, Porto Alegre – RS) que resultou em concentrações entre 700-820 ppm de CO₂. Os resultados da recuperação do CO₂ em função do tempo de estocagem em frascos e sacos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Recuperação relativa dos gases recolhidos no Tunel da Conceição

Coletores	Tempo (h)	CO ₂			Recuperação relativa (%) CO ₂
		ppm ¹	dp ²		
Frascos					
EX	2	740	± 4		100
	24	746	± 4		101
	48	728	± 5		98
	144	726	± 6		98
AV_BR	2	824	± 5		100
	24	802	± 5		97
	48	771	± 5		94
	144	779	± 5		95
AV_TS	2	796	± 4		100
	24	720	± 2		90
	48	724	± 5		91
	144	634	± 4		80
Sacos					
BC	2	743	± 2		100
	24	751	± 2		101
	48	713	± 4		96
	144	645	± 8		87
BD	2	701	± 0		100
	24	723	± 2		103
	48	702	± 6		100
	144	688	± 2		98
BE	2	752	± 4		100
	24	764	± 1		102
	48	698	± 2		93
	144	662	± 2		88

¹média em triplicata

²desvio padrão

Observa-se que os frascos alternativos AV-BR e comerciais EX-BR apresentaram boa estabilidade, mantendo por até 144 h recuperações de CO₂ de 95% e 98%, respectivamente. Por outro lado, o frasco AV-TS apresenta diminuição importante da recuperação (90%) já em 24 h, a qual continua decrescendo atingindo somente 80% em 144 h. Spötl (2004) e Glatzel (2008) em estudos relacionados ao armazenamento de CO₂ e N₂O em Exetainers[®] reportaram também bons resultados. Esses autores estudaram o efeito da temperatura e pressão durante a estocagem e concluíram que as mesmas não afetam no desempenho de retenção do gás, dentro da gama estudada. A pequena variação das concentrações dos gases foi atribuída aos furos realizados nos septos durante a inserção e análise dos analitos.

Dentre os sacos de amostragem testados, o BD apresentou o melhor desempenho com recuperação de 98% após 144 h de estocagem. Os sacos BC e BE apresentaram recuperações aceitáveis de 96 e 93% até 48 h, respectivamente. Entretanto, períodos mais longos de estocagem nesses sacos provocaram reduções mais significativas do analito (87-88%).

Conforme Mochalski et al. (2009), o que pode comprometer o desempenho e a capacidade de retenção desses coletores são às válvulas que cada um possui e ao volume inserido nos coletores já que um saco comporta 0,6 litros e o outro 1 litro. Essa diferença no volume está associada não só a capacidade de armazenamento de cada coletor, mas também, ao preenchimento do mesmo, já que este ocorre de maneira diferenciada em cada amostragem pois, o amostrador é acionado e desacionado manualmente. Outro fato que pode justificar essa alteração são possíveis reações da amostra com o material de fabricação do coletor (Jo et al., 2012).

O melhor desempenho do saco BD deve estar relacionado a menor permeabilidade ao analito, em função do material ser constituído de múltiplas camadas de polímero/alumínio. Kim et al. (2011) comparou diferentes tipos de sacos, destacando que o fabricado com camadas de alumínio retém melhor o gás do que os outros materiais testados. Para estocagens de longa duração o saco BD e os frascos AV-BR e EX-BR apresentaram desempenho similar.

5.2.2. Amostragem na mina de carvão

Para garantir a integridade das amostras coletadas nas minas de carvão deste estudo, foram testados seis coletores com amostras provenientes destes ambientes, com concentrações iniciais de 1.500 ppm CH₄ e 1.200 ppm CO₂. As amostras foram analisadas após 24 h da coleta na mina, tempo este, referente ao transporte das amostras até o laboratório. Nesses testes, essa concentração foi assumida como concentração inicial para os cálculos das recuperações. Os resultados de recuperação estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Recuperação relativa dos gases recolhidos na mina de carvão

Coletores	Tempo (h)	CO ₂		CH ₄		Recuperação relativa (%)	
		ppm ¹	dp ²	ppm	dp	CO ₂	CH ₄
Frascos							
EX_BR	24	1.511	± 2	1.215	± 6	100	100
	48	1.564	± 3	1.253	± 4	103	103
	96	1.526	± 4	1.235	± 3	101	102
	240	1.517	± 5	1.227	± 3	100	101
AV_BR	24	1.691	± 3	1.137	± 1	100	100
	48	1.697	± 1	1.129	± 2	100	99
	96	1.624	± 3	1.093	± 1	96	96
	240	1.589	± 3	1.064	± 4	94	94
AV_TS	24	1.361	± 13	876	± 18	100	100
	48	1.152	± 11	822	± 16	85	94
	96	836	± 9	708	± 13	61	81
	240	576	± 10	340	± 12	42	39
Sacos							
BC	24	1.420	± 5	1.088	± 19	100	100
	48	1.391	± 5	935	± 10	98	86
	96	1.178	± 9	680	± 16	83	63
	240	831	± 13	244	± 43	59	22
BD	24	1.479	± 1	1.197	± 6	100	100
	48	1.490	± 0	1.189	± 7	101	99
	96	1.445	± 1	1.170	± 7	98	98
	240	1.450	± 1	1.184	± 5	98	99
BE	24	1.400	± -	1.000	± -	100	100
	48	1.334	± -	880	± -	95	88
	96	1.157	± -	631	± -	83	63
	240	883	± -	284	± -	63	28

¹média em triplicata

²desvio padrão

Os resultados obtidos foram similares aos dos testes do túnel. Os frascos EX_BR apresentaram um excelente desempenho (100-101%) para ambos os gases

durante todo o período de tempo testado (240 h). Os frascos AV_BR apresentaram boas recuperações (96-96%) por até 96 h de estocagem para os dois gases, com uma diminuição no desempenho (94%) no final do teste. Por outro lado, o frasco AV-TS apresentou um desempenho medíocre já após 48h, mais acentuado para CO₂ (85%) que para o CH₄ (94%). Recuperações muito menores (CO₂ 42% e CH₄ 39%) foram observadas no final do teste. O fraco desempenho desse coletor para CO₂ já tinha sido verificado para amostra do túnel.

Cabe destacar que, para a maioria dos frascos testados, a perda de CH₄ parece ser menos intensa do que para o CO₂. Esse comportamento pode ser explicado pelas diferentes permeabilidades dos septos aos gases analisados. Os frascos que apresentaram maior recuperação do CO₂ foram os que utilizavam septo de borracha butílica, material que é menos permeável a este gás quando comparado ao PTFE e ao silicone. Os demais septos utilizados nesses testes são confeccionados com esses dois materiais (Shin-etsu, 2005).

Os sacos BD apresentaram recuperações elevadas para ambos os gases (98-99%) até o final dos testes. Os desempenhos para os sacos BC e BE foram similares e insatisfatórios, com recuperações de 83% para CH₄ e 63% para CO₂ em 96 h de estocagem. Diminuições mais significativas foram observadas no final do teste, em especial para o CH₄ (22-28%). Mochalski et al. (2013) destaca que as variações dos percentuais de recuperação dos sacos estão associadas, entre outros fatores, aos polímeros utilizados na sua fabricação. Esses materiais envelhecem o que pode comprometer suas estruturas. Além disso, a limpeza e o preparo dos coletores também acabam influenciando no seu desempenho.

O desempenho dos sacos coletores depende do material de fabricação e do tempo de vida útil estipulado para cada um. Os fabricantes garantem a retenção e integridade das amostras quando estocadas nesse tipo de sacos, por até 48 h. Cabe ainda destacar, que esses sacos são vendidos para uso único. Entretanto, é prática na maioria dos estudos o reuso desses coletores, existindo diversos trabalhos que avaliaram métodos de limpeza e o número de ciclos de coleta/limpeza que os mesmo podem ser submetidos. Essas restrições quanto ao reuso, e

principalmente ao tempo máximo de estocagem, comprometem o uso dos sacos de amostragem em estudos envolvendo áreas mais remotas como é o caso das minas de carvão.

Outros aspectos importantes, que devem ser considerados na escolha dos coletores, são a facilidade de uso e o custo desses sistemas. O uso de frascos coletores é mais simples e fácil do que os sacos, em função de seus menores volumes e procedimento de amostragem. Enquanto que os frascos necessitam somente de uma seringa plástica para amostragem, a coleta com sacos é feita utilizando um amostrador (bomba e câmara de vácuo importado, relativamente pesado (2,3 kg) e dispendioso (R\$ 4.600,00) conforme indicado na Tabela 4.2.

A partir da avaliação global dos resultados obtidos, verificou-se desempenho superior dos frascos AV-BR e EX-BR para os dois gases estudados, quando comparado aos demais frascos e sacos de coleta. Os frascos AV-BR, montado no laboratório com materiais reciclados, apresentam menor custo (R\$6,00) e maior disponibilidade que o EX-BR (R\$21,00), que deve ser importado e tem um único fabricante. Dentre os sacos o BD (multicamadas polímero/Al) apresentou bom desempenho, porém seu uso é restrito devido ao custo (R\$5,51) e logística.

A partir desses resultados, as concentrações dos gases nas minas de carvão realizadas nesse estudo foram quantificadas, com exceção da primeira campanha, a partir das amostras coletadas com os frascos AV_BR. Na primeira campanha, como ainda não havia sido realizado os testes dos coletores, foram utilizados para as amostragens os sacos BC a partir de indicação técnica.

5.3. Caracterização dos gases nas minas de carvão

5.3.1. Mina A

As medidas de concentrações dos gases coletados nas quatro campanhas na mina A, localizadas na jazida Sul Catarinense com carvões provenientes da Bacia do Rio Paraná com exploração na camada Barro Branco, estão representados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Caracterização das concentrações de CH₄ e CO₂ na mina A

Mina/Campanha Local Amostragem	CH ₄		CO ₂		Descrição dos pontos
	Concentração ± dp (ppm)				
1ª Campanha/2014					
Circuito de alimentação de ventilação	<4 ^a		743	± 16	Entrada 1º Ponto
	<4 ^a		982	± 28	Entrada 2º Ponto
	<4 ^a		823	± 6	Entrada 3º Ponto
Circuito de Retorno da Ventilação	117	± 1	1.194	± 8	Retorno 1º Ponto
	143	± 21	1.226	± 2	Retorno 2º Ponto
	213	± 10	1.624	± 25	Retorno Principal
	18.006	± 865	6.086	± 207	Área de emanação
2ª Campanha/2015					
Circuito de alimentação de ventilação	<4 ^a		793	± 4	Entrada 1º Ponto
	<4 ^a		735	± 2	Entrada 2º Ponto
	1.137	± 13	1.691	± 49	1ª Área de emanação
	3.523	± 1.449	1.339	± 502	2ª Área de emanação
Circuito de Retorno da Ventilação	669	± 100	1.913	± 202	Após Detonação
	115	± 2	1.219	± 20	Retorno 1º Ponto
	171	± 3	1.292	± 65	Retorno 2º Ponto
3ª Campanha/2016					
Saída de Ventilação	110	± 2	1.012	± 49	Exaustor
Ar Ambiente externo	<4 ^a		751	± 52	Ar ambiente
4ª Campanha/2016					
Circuito de entrada de ventilação	<4 ^a		956	± 28	Entrada 1º Ponto
	<4 ^a		1.029	± 168	Entrada 2º Ponto
Saída de Ventilação	338	± 28	1.565	± 28	Exaustor
Limites de Segurança	n.p. ^d		3.900		NR15 ^b
	n.p. ^d		5.000		MSHA TLV ^c

^aLimite de detecção de CH₄. ^bLimite de tolerância em local de trabalho no Brasil (NR15, 2014),

^cValores Limites Permitidos (TLV) pela Mine Safety And Health Administration (MSHA, 2001) nos Estados Unidos, ^dNão Pertinente.

Não foi detectado gás metano e nenhum hidrocarboneto leve nos pontos de entrada da Mina A (Camada Barro Branco), nas campanhas. Por outro lado, as concentrações de CO₂ variaram de 739 a 956 ppm, valores próximos aos observados para o ar externo no entorno da mina (~750 ppm).

As concentrações de CH₄ e CO₂ apresentaram um aumento ao longo do circuito de ventilação, atingindo os maiores valores no ponto de saída (exaustor). Para o metano verificou-se incrementos de 40 a 200 vezes (<4 ppm a 117/338 ppm) nas concentrações, confirmando a liberação significativa desse gás durante as atividades de mineração. Para o CO₂ observou-se aumentos menos significativos (1,2 a 1,9 vezes) indicando diferentes fontes e/ou mecanismos de produções desses dois gases nesses ambientes. O aumento na concentração de CO₂ é proveniente, além da mineração, principalmente da respiração dos trabalhadores e dos motores de equipamentos utilizados no interior da mina.

Cabe destacar o aumento de 5 e 2 vezes nas concentrações de CH₄ (669 ppm) e CO₂ (1.913 ppm) após um evento de detonação, monitorado durante a 2ª campanha nessa mina. Porém, as maiores concentrações medidas nesse estudo foram verificadas nas áreas de emanção de metano, mapeadas anteriormente pela empresa mineradora.

Na 1ª campanha concentrações máximas de 18.006 ppm (1,8%) e 5.292 ppm foram observadas para CH₄ e CO₂, respectivamente. Esses foram as maiores concentrações observadas para esses dois gases durante todo o estudo. Na 2ª campanha outras duas áreas de emanção foram monitoradas obtendo-se valores de 1.137-3.523 ppm e 1.339-1.691 ppm para CH₄ e CO₂, respectivamente.

Nas áreas com emanção, as concentrações são mais elevadas devido, provavelmente, a falhas geológicas e a porosidade do carvão. De acordo com Pan (2016) isso resulta em um maior fluxo de liberação dos gases acarretando o aumento de suas concentrações no ambiente subterrâneo. Um estudo realizado por Oliveira (2009) indica que próximo à camada de carvão da mina A, há a ocorrência de arenitos oleosos os quais são responsáveis pela geração de hidrocarbonetos que

podem através de fraturas, migrarem para as camadas de carvão aumentando dessa forma suas emanações.

Referente a concentração dos gases em cada ponto é possível avaliar o nível de risco que cada um pode apresentar ao ambiente. A Norma Brasileira NR15 (2014) estabelece que o limite máximo de exposição dos trabalhadores para CO₂ é 3.900 ppm respectivamente. A norma norte Americana *Mine Safety and Health Administration* (MSHA, 2001) que é responsável pelo ambiente ocupacional em minas a nível Federal nos Estados Unidos da América (EUA), estabelece 5.000 ppm para CO₂. O gás metano 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, 2005).

Nas amostras de CH₄ a máxima concentração (1,8 %) que foi verificada em uma área com emanação, está abaixo do limite, não representando risco imediato de explosão. Nessas áreas, é recomendado um monitoramento contínuo da área e verificação da origem da emanação. Geralmente, nesses locais é realizado a instalação de uma ventilação secundária com o intuito de diminuir a concentração desse gás nestes ambientes, diminuindo assim, os riscos de acidente (Hartman, 2012).

Foram observadas variações nas concentrações dos gases ao longo das quatro campanhas de monitoramento nessa mina. Por exemplo, as concentrações de metano medidas na saída de ventilação, variaram de 110 ppm (3ª campanha) a 338 ppm (4ª campanha). Cabe ressaltar que essas variações podem ser associadas ao sistema de ventilação, no qual, varia durante toda a extensão da mina. Pinto (2003) considera que cada circuito de ventilação possui características únicas que envolvem dados de pressão, fator de atrito, resistência das galerias, teores de gases, poeiras, temperaturas entre outros. Esse conjunto de mecanismos faz com que haja a alteração da distribuição dos gases em função de sua vazão. Assim, além de as diferenças poderem estar associadas a essas questões, cabe ressaltar que as coletas foram realizadas em datas diferentes e com sistemas de coletas diferentes.

Em um estudo pioneiro no país, Silva et al. (2010), monitoraram a presença de metano no ar de três minas de carvão da Jazida Sul Catarinense, verificando uma grande variação nos níveis de metano (3 ppm a 27%). As maiores concentrações assim como naquele estudo, foram verificadas em uma área de forte emanção, coletadas diretamente no ponto de liberação do gás. Foram também avaliadas as concentrações de hidrocarbonetos leves, em três minas subterrâneas, incluindo as Minas A e B desse estudo. Somente na terceira mina estudada foi verificado a presença de C2-C5, na faixa de 1 a 50 ppm. Esse resultado está de acordo com o observado no presente estudo, e indica que a presença de destes compostos não é muito comum nas minas subterrâneas avaliadas (Silva, 2010). Cabe ainda destacar, que as áreas de emanção da Mina A estudadas por Silva et al., foram diferentes das monitoradas no presente estudo. Por medida de segurança as áreas de forte emanção foram inundadas pela empresa mineradora, impedindo o acesso as mesmas.

5.3.2. Mina B

A Tabela 5.4 apresenta as médias das concentrações de CH₄ e CO₂ que foram coletados em diferentes pontos na mina B, localizada na jazida sul catarinense com carvões provenientes da Bacia do Paraná, formação Bonito, camada Bonito.

Tabela 5.4. Caracterização das concentrações de CH₄ e CO₂ na mina B.

Campanha Local Amostragem	CH ₄ Concentração ± dp (ppm)			CO ₂			Descrição dos pontos
1ª Campanha/2014							
Circuito de alimentação de ventilação	<4 ^a		718	±	12	Entrada 1º Ponto	
	<4 ^a		646			Entrada 2º Ponto	
	<4 ^a		789	±	21	Entrada 3º Ponto	
Circuito de retorno da ventilação	96	±	17	1.661	±	21	Retorno 1º Ponto
	51	±	4	1.626	±	19	Retorno 2º Ponto
Saída de ventilação	54			1.748			Exaustor
2ª Campanha/2015							
Circuito de alimentação de ventilação	<4 ^a		756	±	35	Entrada 1º Ponto	
Saída de ventilação	34	±	3	1.295	±	168	Exaustor

Continuação

Campanha Local Amostragem	CH₄ Concentração ± dp (ppm)		CO₂		Descrição dos pontos
3ª Campanha/2016					
Circuito de alimentação de ventilação	<4 ^a		741	± 61	Entrada 1º Ponto
Saída de ventilação	26	± 0	1.375	± 17	Exaustor
4ª Campanha/2016					
Circuito de entrada de ventilação	<4 ^a		790	± 117	1ª Entrada
	<4 ^a		943	± 9	2ª Entrada
	<4 ^a		949	± 19	3ª Entrada
Saída de ventilação	13	± 3	1.346	± 131	Exaustor
Limites de segurança	n.p. ^d		3.900		NR15 ^b
	n.p. ^d		5.000		MSHA TLV ^c

^aLimite de detecção de CH₄. ^bLimite de tolerância em local de trabalho no Brasil (NR15, 2014), ^cValores Limites Permitidos (TLV) pela Mine Safety And Health Administration (MSHA, 2001) nos Estados Unidos, ^dNão Pertinente.

Assim como na Mina A, não foram detectados hidrocarbonetos leves (C1-C5) nos pontos de entrada da mina. As concentrações de CO₂ variaram de 646 a 949 ppm, valores próximos aos observados para o ar externo.

As concentrações de CH₄ e CO₂ também apresentaram um aumento ao longo do circuito de ventilação, porém bem menos significativo ao da Mina A. Para o metano verificou-se incrementos de 4 a 50 vezes (<4 ppm a 13/54 ppm) nas concentrações. Para o CO₂ observou-se aumentos menos significativos (1,5 a 2,9 vezes), porém maiores que os verificados para a Mina A. Conforme já comentado, o aumento na concentração de CO₂ pode ser proveniente de diversas outras fontes presentes nas minas, o que justifica as diferenças encontradas.

Nessa mina não foram observadas áreas de emanção de gases e as maiores concentrações de metano (13 a 96 ppm), observadas na saída de ventilação, são de 2 a 26 vezes menores que as observadas na Mina A (110 a 338 ppm). As concentrações de CO₂ nesse ponto, variaram de 1.295 a 1.748 ppm, valores similares aos observados na Mina A. Esse resultado sugere que as concentrações de CO₂ são governadas por fontes que apresentam perfis similares entre as duas minas, como a respiração dos trabalhadores e motores a combustão.

Por outro lado, as concentrações de metano parecem estar associadas principalmente as características geológicas da camada de carvão minerada. Na Mina A é mineirada a Camada Barro Branco, com carvão com maior rank e provável maior conteúdo em metano, quando comparada a Camada Bonito, minerada na Mina B. Segundo Gomes (1998), a formação do carvão decorre de processos químicos e físicos que acarretam na formação de constituintes individuais elementares e microscópicos que acabam influenciando na geração e emissão dos gases presentes no carvão. Isso explica a diferença das concentrações da emissão de gases de uma mina para a outra.

Cabe destacar, que outros parâmetros operacionais, como a ventilação e a produção de carvão, também devem contribuir para as diferenças observadas entre a concentração de CH₄ nessas minas.

Referente aos limites de segurança, todas as concentrações de CH₄ estão abaixo do limite de explosividade (50.000 ppm). O CO₂ também apresenta concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações NR15 e MSHA.

5.3.3. Mina C

A coleta realizada na mina C na qual é localizada na jazida sul catarinense com carvões provenientes da Bacia do Paraná, formação Bonito, camada Barro Branco ocorreu quando a mina não estava operando. Apesar deste fator, pode-se verificar a variação das concentrações dos gases já que o sistema de ventilação estava ativado (Tabela 5.5).

Tabela 5.5. Caracterização das concentrações de CH₄ e CO₂ na mina C.

Campanha Local Amostragem	CH ₄ Concentração ± dp (ppm)	CO ₂ Concentração ± dp (ppm)	Descrição dos pontos
3ª Campanha/2016			
Circuito de alimentação de ventilação	<4 ^a	878 ± 83	Entrada 1º Ponto
	<4 ^a	876 ± 26	Entrada 2º Ponto
	<4 ^a	867 ± 55	Entrada 4º Ponto
	<4 ^a	936 ± 47	Entrada 6º Ponto
Circuito de retorno de ventilação	12 ± 1	1.162 ± 26	Retorno 3º Ponto
	15 ± 0	1.329 ± 23	Retorno 5º Ponto
	16 ± 1	1.271 ± 25	Retorno 7º Ponto
Saída de Ventilação	14 ± 0	1.480 ± 18	Exaustor
Limites de Segurança	n.p. ^d	3.900	NR15 ^b
	n.p. ^d	5.000	MSHA TLV ^c

^aLimite de detecção de CH₄. ^bLimite de tolerância em local de trabalho no Brasil (NR15, 2014), ^cValores Limites Permitidos (TLV) pela Mine Safety And Health Administration (MSHA, 2001) nos Estados Unidos, ^dNão Pertinente.

Assim como nas minas A e B, não foram detectados nenhum hidrocarboneto leve (C1-C5) nos pontos de entrada e as concentrações de CO₂ variaram de 867 a 936 ppm, valores também próximos aos observados para o ar externo nessa mina.

As concentrações de CH₄ e CO₂ apresentaram um comportamento semelhante aos encontrados nas outras minas, aumentando progressivamente durante o circuito de ventilação. Entre os pontos de entrada e saída, verificou-se incremento de 16 vezes (<4 a 16 ppm) nas concentrações de metano. Para o CO₂ observou-se aumentos menos significativos (1,7 vezes). Conforme já comentado, o aumento na concentração de CO₂ pode ser proveniente de diversas outras fontes presentes nas minas, o que justifica as diferenças encontradas.

Esses resultados quando comparadas aos observados para as outras duas minas indicam concentrações de metano de 4 (Mina B) a 25 (Mina A) vezes menores. Valores similares foram observados na saída de ventilação para as três minas estudadas. Conforme já comentado, esse comportamento está relacionado a diferentes fatores (características químicas e geológicas dos carvões, processos de mineração, produção de carvão, entre outros). Esses dados confirmam a necessidade da determinação individual da composição do gás de mina, em diferentes pontos do circuito de ventilação e em diferentes condições de funcionamento do processo de mineração.

5.3.4. Vazões mássicas

As variações das concentrações estão atreladas a diversos fatores ao longo do sistema de ventilação que são provenientes das operações necessárias para a exploração do carvão. Com isso, foram realizadas as medidas de vazões mássicas em todas as coletas nas minas (Figura 5.6), para posteriormente realizar os cálculos de emissão de gases de efeito estufa.

Tabela 5.6. Vazões mássicas obtidas a partir de coletas e medições nas minas A, B e C.

Mina/Pontos de coleta	CH ₄ Kg/h	CO ₂	Descrição dos Pontos
Mina A			
Saída Principal	1ª Campanha 3211	1297	Exaustor
Circuito de Retorno de Ventilação	2ª Campanha 17	401	Retorno de ventilação
Saída Principal	3ª Campanha 20	500	Exaustor
Saída Principal	4ª Campanha 4 53	742	Exaustor
Mina B			
Saída Principal	1ª Campanha 5	180	Exaustor
Saída Principal	2ª Campanha 5	513	Exaustor
Saída Principal	3ª Campanha 6	937	Exaustor
Saída Principal	4ª Campanha 53	742	Exaustor
Mina C			
Saída Principal	3ª Campanha 2	617	Exaustor

As maiores vazões encontram-se, assim como esperado, nos pontos de saída da mina (exaustor). Isso ocorre devido ao sistema forçado que é composto com ventiladores e exaustores nos quais garantem que o ar fresco chegue aos mais extremos pontos da mina, garantido dessa forma que haja a diluição dos gases (Hartman, 2012).

Os dados de vazão mássica são importantes porque através deste é possível correlacionar os dados de concentração dos gases com o sistema de ventilação. Acredita-se que a variação dessas vazões em cada ponto esteja relacionada com as

atividades operacionais realizadas na mina para a exploração do carvão (Pinto, 2003).

5.4. Aproveitamento energético

Segundo os resultados obtidos neste estudo, a recuperação do metano só seria possível na mina A, se, as concentrações fossem sempre 1,8% (Primeira campanha). Porém, como os resultados das outras campanhas apresentaram uma diminuição dessas concentrações (110 a 338 ppm, 0,01 a 0,03%), os valores estão abaixo dos níveis considerados rentáveis (0,1-0,9%) para sua utilização energética (Su, 2005). Somente nas áreas de emanação os níveis de metano indicam potencial para recuperação, porém os volumes provavelmente não seriam grandes o suficiente para um aproveitamento comercial. Cabe destacar que a presença de concentrações significativas de dióxido de carbono (2.646 ppm) nas áreas de emanação, pode dificultar o aproveitamento do metano.

É importante ressaltar que os resultados estimados neste trabalho são referentes ao dia da coleta nas minas, fazendo com que este possa ser alterado em decorrência das atividades. Além disso, cabe as mineradoras fazer uma avaliação minuciosa que incluem desde questões de investimentos financeiros até de monitoramento contínuo das emissões, para assim avaliar se é ou não viável a instalação de tecnologias que permitam a captura deste gás.

5.5. Estimativas da emissão de GEE

Para a estimativa de emissão de GHG provenientes das minas, diferentes metodologias foram aplicadas, resultando nos valores apresentados na Tabela 5.7. São apresentados valores máximos e mínimos calculados a partir dos dados recolhidos nas quatro campanhas de amostragem das minas A e B. Em todos os casos foram feitas estimativas a partir de três metodologias diferentes, as quais foram detalhadas na seção experimental. Os Métodos M1 (*Tier 1*) e M2 (*Tier 2*) seguem o procedimento recomendado pelo IPCC, utilizando coeficientes genéricos de emissão baseados na produção de carvão (10 m³ de CH₄ por tonelada de carvão

produzido) e numa concentração fixada de metano emitido a atmosfera, respectivamente. Para os cálculos foi escolhida uma concentração baixa de CH₄ (500 ppm) dentre as indicadas pelo IPCC, visto que as minas brasileiras não são consideradas *gassy* (Silva et al., 2010). O Método M3 diferencia-se dos demais por ser baseado nas concentrações e vazões medidas em campo, para cada uma das minas estudadas (ver Tabela 5.3).

Tabela 5.7. Estimativas de emissão de GEE das minas estudadas, por diferentes metodologias.

Mina	Metodologia	Gás	Unidade	Emissão			
				min.	%	max.	%
A	Método 1 (<i>Tier 1</i>)	CH ₄	t CH ₄ /ano	3.984		3.984	
	Método 2 (<i>Tier 3</i>)	CH ₄	t CH ₄ /ano	774		816	
	Método 3	CH ₄	t CH ₄ /ano	173		461	
		CO ₂	t CO ₂ eq / ano	3.635	57	9.677	73
		CO ₂	t CO ₂ /ano	2.719	43	3.498	27
		Total	t CO ₂ eq / ano	6.355		13.175	
B	Método 1 (<i>Tier 1</i>)	CH ₄	t CH ₄ /ano	6.432		6.432	
	Método 2 (<i>Tier 3</i>)	CH ₄	t CH ₄ /ano	377		1.120	
	Método 3	CH ₄	t CH ₄ /ano	41		56	
			t CO ₂ eq / ano	857	30	1.185	23
		CO ₂	t CO ₂ /ano	2.035	70	4.037	77
		Total	t CO ₂ eq / ano	2.892		5.222	

Constata-se que os valores de emissão para CH₄, pelos três métodos, apresentaram uma diferença considerável entre si. Para a Mina A foram estimadas emissões de 3.984; 774-816 e 173-461 tCH₄ ano⁻¹, pelos métodos M1, M2 e M3, respectivamente. Tomando a máxima emissão estimada pelo método M3 como referência, verifica-se uma superestimação de 2 a 9 vezes pelos outros dois métodos. Diferenças ainda mais significativas são verificadas para as minas B (20 a 115 vezes). Essas diferenças eram esperadas, uma vez que os coeficientes do IPCC foram obtidos por meio de dados de minas com características diferentes das minas brasileiras (baixos rank e conteúdo de metano). No caso do método M2, a concentração de CH₄ utilizada nos cálculos (500 ppm) é superior aos valores experimentais obtidos neste estudo na saída da ventilação (13 a 338 ppm), principalmente para a Mina B.

Comparando os resultados de emissão de metano obtidos pelo método M3 para as duas minas, verifica-se que a Mina A emite de 4 a 8 vezes mais que a mina B. Esse comportamento corrobora com os dados anteriores, indicando a

necessidade da determinação de coeficientes de emissão individuais para cada mina. Cabe ainda indicar que as emissões de metano ($tCH_4 \text{ ano}^{-1}$) foram convertidas para emissão equivalente em CO_2 ($tCO_{2eq} \text{ ano}^{-1}$) utilizando coeficiente indicado pelo IPCC (Equação 3).

Neste trabalho também foi estimada a emissão de CO_2 pelas atividades de mineração. Essa estimativa não é normalmente feita, não existindo coeficientes recomendados pelo IPCC. Entretanto, como foi verificado um aumento significativo das concentrações de CO_2 ao longo do circuito de ventilação das minas estudadas, se pode inferir que esse gás também é gerado nessas atividades. A mesma metodologia de cálculo aplicado ao metano no método M3 foi utilizada para o CO_2 e os resultados estão mostrados na Tabela 5.7.

As emissões de CO_2 apresentaram comportamento diferenciado, com maiores valores para a mina B ($4,037 tCO_2 \text{ ano}^{-1}$). Conforme comentado anteriormente, esses resultados corroboram com a presença de diferentes mecanismos/fontes de formação do CH_4 e CO_2 nas minas estudadas. Infelizmente, não há metodologias sugeridas pelo IPCC para a estimativa de emissão de CO_2 na mineração subterrânea de carvão. Também não foram encontrados na literatura estudos sobre esse assunto, aparentemente negligenciado. Entretanto, os resultados obtidos nesse estudo indicam que o CO_2 contribui de 27 a 77% das emissões de GHG pelas minas estudadas.

Como essas emissões não foram contabilizadas nos inventários de emissão de GHG setor carbonífero (MCT, 2006, 2010), as estimativas se apresentam subdimensionadas nesse aspecto. Por outro lado, conforme as estimativas do método M3 (Tabela 5.7) as emissões de metano podem estar superdimensionadas, tais fatos trazem grande incerteza nos valores calculados e uma reavaliação da metodologia empregada deve ser feita com uso de coeficientes de emissão específicos para cada mina. Cabe salientar que, os resultados obtidos nesse estudo são uma tentativa de aprimorar esses cálculos. Entretanto, para melhorar a precisão dos inventários, um maior número de amostragens deve ser feito, abrangendo todas as minas em operação.

6. CONCLUSÕES

Otimização dos procedimentos de análise e coleta dos gases

- Um artefato na análise cromatográfica devido a coeluição do CO com o P1, e a interferência desse no sinal do detector FID, tornou necessário o estudo mais aprofundado do método padrão (Método 1) e a proposta de um método alternativo de análise (Método 2). Por meio desse estudo, conclui-se que o Método 1 não é adequado para a análise de CO em amostras com baixas concentrações devido a interferência do P1. Também, deve-se ter o cuidado quanto ao mecanismo de injeção das amostras visto que, o P2 é decorrente deste processo, podendo afetar desta forma na quantificação de CO₂ em baixas concentrações. O Método 2 é indicado para análise simultânea dos gases de interesse, não havendo nenhuma interferência na quantificação desses analitos. Entretanto, o elevado limite de detecção para o CO (13 ppm) e o maior tempo de análise (23 min), quando comparado ao Método 1 (5 min), pode restringir seu uso em aplicações que necessitem maior sensibilidade e/ou rapidez. O uso dos dois métodos permitiu atingir um desempenho adequado para a quantificação das amostras reais avaliadas.

- Para a amostragem dos gases deste estudo os frascos AV_BR são os que apresentam melhores desempenhos, semelhantes aos comerciais Exetainers[®], garantindo a estabilidade das amostras, além de menor custo.

Monitoramento das concentrações de CO₂ e CH₄ nas minas

- A caracterização dos gases nas minas mostrou que a mina A é a com maior concentração de CH₄ e CO₂, principalmente nas áreas em que há a emissão

desses gases. Estudos geológicos realizados próximos a mina indicaram o possível aumento de hidrocarbonetos e outros gases neste ambiente. Além do metano não foi verificada a presença de nenhum outro hidrocarboneto leves (C2-C5) em nenhuma amostra. Observou-se grande variação nas concentrações de metano (12 ppm até 18.006 ppm) não só entre as minas estudadas, mas também entre campanhas de coleta na mesma mina.

- As maiores concentrações de CH₄ (1,8%) foram observadas em áreas de forte emanção desse gás na Mina A. Apesar desse valor estar abaixo do limite de explosividade (>5%), não representando risco imediato, a concentração é elevada sendo recomendado um monitoramento contínuo da área e verificação da origem da emanção. Por outro lado, os limites de exposição (3.900 ppm e 5.000 ppm) para o CO₂ foram ultrapassados (6.086 ppm) nas áreas de emanção indicando a necessidade de aumento do nível de ventilação naqueles locais.

- As concentrações de CH₄ obtidas nas minas estudadas estão abaixo dos níveis considerados rentáveis (0,1-0,9%) para sua utilização energética. Somente nas áreas de emanção os níveis de metano indicam potencial para recuperação, porém os volumes provavelmente não seriam grandes o suficiente para um aproveitamento comercial;

Estimativa de emissão dos GEE nas minas estudadas

- As três metodologias estudadas para a estimativa de emissões de GEE resultaram em grandes variações nas emissões do CH₄. Para a mina que apresentou maiores emissões (Mina A) as estimativas variaram de 173 t CH₄ /ano (Método 3) a 3.984 t CH₄ /ano (Método 1, *Tier 1* IPCC). Verificou-se significativa superestimação na emissão de metano (20 a 100 x) pelos métodos recomendados pelo IPCC quando comparados com os dados experimentais medidos para cada mina;

- O método 3 permitiu a estimativa pioneira de emissões CO₂ provenientes das atividades de mineração subterrânea de carvão. Concentrações significativas

desse gás foram obtidas (3.498 a 4.037 t CO₂/ano), indicando contribuições de 27 a 77% do CO₂ para as emissões totais dos GEE pelas minas estudadas;

- Os resultados obtidos colocaram em evidência as grandes incertezas envolvidas nessas estimativas de emissão. Recomenda-se uma reavaliação da metodologia empregada e o uso de coeficientes de emissão específicos par cada mina. Cabe salientar que os resultados obtidos nesse estudo são uma tentativa de aprimorar esses cálculos. Entretanto, para melhorar a precisão dos inventários, um maior número de amostragens deve ser feito abrangendo todas as minas em operação no país.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abruzzi, R. C., Da Costa, B. M., Bonetti, B., Pires, M. J. R. & Silva, R., *Analysis of Alternative Materials for Collection and Storage of Greenhouse Gases*. Poster session presented at the XIV Brazil MRS Meeting (SBPMat), Rio de Janeiro, Brazil, 2015.

Abruzzi, R. C., Dedavid, B. A., & Pires, M. J. R. Characterization of Tin Dioxide Nanoparticles Synthesized by Oxidation. *Cerâmica*, 61(359), 328-333. Brazil, 2015.

BALL, David W. Físico-Química–Vol. 1. **São Paulo: Pioneira Thomson Learning**, 2005.

BELOLLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, A. **História do carvão de Santa Catarina**. V.2. Criciúma: Meg, 2010. 313p.

BI, Z.; MATSUMOTO, H.; ISHIHARA, T. Solid-state amperometric CH₄ sensor using, LaGaO₃-based electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 27-32, p. 1641-1644, 2008.

BONETTI, B.; et al. Monitoring CH₄, CO₂ and CO concentrations on the air of the underground coal mines in southern Brazil. Poster session presented at the 24 World Congress Mine, Rio de Janeiro, Brazil, p. 348-356, 2016.

BUSTIN, R. M.; CAMERON, A.; GRIEVE, D. KALKREUTH, W. **Coal Petrology – Its Principles, Methods and Applications**, 3rd Ed. Geological Association of Canada, Short Course Notes, Victoria, British Columbia, Vol. 3, 3 Ed., 1989, 230 pp.

BUTLAND, C. **Coal seam gas associations in the Huntly, Ohai and Greymouth regions, New Zealand**. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade de Canterbury, Nova Zelândia, 2006.

CARRAS, J. N. et al. Greenhouse gas emissions from low-temperature oxidation and spontaneous combustion at open-cut coal mines in Australia. **International Journal of Coal Geology**, v. 78, n. 2, p. 161-168, 2009.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da cromatografia a gás**. E. Blucher, São Paulo, 1985.

COLLINS, C. H. Em Fundamentos de Cromatografia; Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S., eds.; UNICAMP: Campinas, 2006, cap. 1.

Conselho Nacional Do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, Portaria nº 168. Brasil, 2005. 37p.

COOK, A. P.; LLOYD, P. J. D. The estimation of greenhouse gas emissions from South African surface and abandoned coal mines. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 112, n. 12, p. 1087-1090, 2012.

DARLING, P. **Mining engineering handbook**. 3ª Ed. Society for mining, metallurgy, and exploration, INC. 2011. 1835 p.

DEMIN – Departamento de Engenharia de Minas da UFRGS. Ventilação em Mina Subterrânea. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/1837916/>>. Acesso em 20 de novembro de 2015.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER – FEPAM. Rede Estadual de monitoramento automático da qualidade do ar. Relatório 2015. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/arg/Relatorio%20da%20Qualidade%20do%20Ar%20-%202015.pdf>. Acesso em: 01 de março de 2017.

GAMES, L. M.; HAYES, J. M.; GUNSALUS, R. P. Methane-producing bacteria: natural fractionations of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 42, n. 8, p. 1295-1297, aug. 1978.

FORTUNE, A. et al. Chemical and odor evaluation of various potential replacement films for sampling bags . **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2012, n. 3, p. 13-25, 2012.

FRANCO, Marcio Gonçalves et al. Emission of volatile organic compounds and greenhouse gases from the anaerobic bioremediation of soils contaminated with diesel. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 2, p. 1879, 2014.

GLATZEL, S.; WELL, R. Evaluation of septum-capped vials for storage of gas samples during air transport. **Environmental monitoring and assessment**, v. 136, n. 1-3, p. 307-311, 2008.

GREENWALD, Harold Putnam et al. **Coal-mine ventilation factors**. No Bulletin 285. United States. Government Printing Office, 1929

GROB, Robert L.; BARRY, Eugene F. (Ed.). **Modern practice of gas chromatography**. John Wiley & Sons, 2004.

GWPRF – GROUND WATER PROTECTION RESEARCH FOUNDATION. **Handbook on Coal Bed Methane Produced Water: Management and Beneficial Use Alternatives**. Oklahoma: ALL Consulting Tulsa, 2003. 322p. Disponível em: http://www.all-llc.com/publicdownloads/CBM_BU_Screen.pdf. Acesso em: 12 de dezembro de 2015.

HARPALANI, S.; PRUSTY, B. K. **Quantification of Ventilation Air Methane Emission from Gassy Underground Coal Mines in India**. United States Environmental Protection Agency (USEPA) Washington, D.C. 2009.

HARTMAN, H. L. et al. **Mine ventilation and air conditioning**. 3ª Ed. John Wiley & Sons, 2012.

IPCC, OECD, IEA. Revised 1996. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Bracknell, UK, 1997. Disponível em: <http://www.ipccnggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol2.html>. Acesso: 05 de março de 2016.

IPCC. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. IPCC – Intergovernmental Panel on 27 Climate Change. 2006. Disponível em <https://www.ipcc.ch/meetings/session25/doc4a4b/vol1.pdf>. Acesso: 05 de Março de 2016.

IRVING, W.; TAILAKOV, O. CH₄ Emissions: Coal Mining and Handling. **Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories**, 1999. Disponível em: <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/english/>. Acesso em 05 de março de 2016.

JIN, Hui et al. Coalbed gas desorption in canisters: Consumption of trapped atmospheric oxygen and implications for measured gas quality. **International Journal of Coal Geology**, v. 81, n. 1, p. 64-72, 2010.

JO, S. et al. Identification of control parameters for the sulfur gas storability with bag sampling methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 51-58, 2012.

KALKREUTH, W., HOLZ M., LEVANDOWSKI, J., KERN, M., CASAGRANDE J., WENIGER, P., KROOSS, B. The coalbed methane (CBM) potential and CO₂ storage capacity of the Santa Terezinha Coalfield, Paraná basin, Brazil – 3D modeling, and coal and carbonaceous shale characteristics and related desorption and adsorption capacities in samples from exploration Borehole CBM001-ST-RS. **Energy Exploration & Exploitation**, v31, p. 485-527, 2013.

KALKREUTH, W., HOLZ, M., CASAGRANDE, J., CRUZ, R., OLIVEIRA, T., KERN, M., LEVANDOWSKI, J., ROLIM, S. O potencial de Coalbed Methane (CBM) na jazida da Santa Terezinha—modelagem 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-ST-RS. **Revista Brasileira de Geociências** 38(2), 3-17, 2008.

KAMIŃSKI, M. et al. Determination of carbon monoxide, methane and carbon dioxide in refinery hydrogen gases and air by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 989, n. 2, p. 277-283, 2003.

KARACAN, C. Ö. et al. 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, n. 2, p. 121-156, 2011.

KIM, Y. et al. Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar® bags. **Analytica Chimica Acta**, v. 712, p. 162-167, 2012.

KISSEL, F.N. Facts about methane that are important to mine safety. **Handbook for Methane Control in Mining**. Pittsburgh, 2006. 184p.

KOOPE, J; COSTA, J. Mineração. In: TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R (eds.) **Meio Ambiente e Carvão Impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre: FEPAM, 2002, p 15-27.

KOOPE, J; COSTA, J. A lavra de carvão e meio ambiente em Santa Catarina. In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M.V. (eds.) **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008 p 25-35.

KUCKARTZ, S. F. R.V. **Estudo de métodos de coleta e análise de metano em gás de mina de carvão subterrânea**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2014.

LANGE, S. F.; ALLAIRE, S. E.; VAN BOCHOVE, E. Transfer of CO₂, N₂O and CH₄ to butyl rubber (polyisobutylene) septa during storage. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 6, p. 775-777, 2008.

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. Dissertação (Mestrado em Geociência). Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

LLOYD, P. J. D.; COOK, A. Methane release from South African coalmines. **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 105, n. 7, p. 483-490, 2005.

LOURENZI, Priscila dos Santos. O Potencial de geração CBM (Coalbed Methane) na jazida sul catarinense da Bacia do Paraná, Brasil: características petrográficas e químicas das camadas Barro Branco, Irapuá e Bonito. Dissertação (Mestrado em Geociência). Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2014.

MARC, Mariusz et al. Current air quality analytics and monitoring: A review. **Analytica chimica acta**, v. 853, p. 116-126, 2015.

MCPHERSON, Malcolm J. **Subsurface ventilation and environmental engineering**. Springer Science & Business Media, 2012.

MCT, PRIMEIRO INVENTÁRIO BRASILEIRO. EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO SETOR ENERGÉTICO: **Emissões Fugitivas na Mineração e Beneficiamento do Carvão Mineral**. Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM). Ministério da Ciência e Tecnologia. 2006. Disponível em: http://www.mct.gov.br/upd_blob/0008/8850.pdf. Acesso em: 28 de janeiro de 2016.

MCT, SEGUNDO INVENTÁRIO BRASILEIRO. EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO SETOR ENERGÉTICO: **Emissões Fugitivas na Mineração e**

Beneficiamento do Carvão Mineral. Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM). Ministério da ciência e tecnologia. 2010. Disponível em: http://www.mct.gov.br/upd_blob/0210/210144.pdf. Acesso em: 28 de janeiro de 2016.

MINE SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (MSHA). n. 13. EUA, 2001. v. 66. 182p.

MOCHALSKI, P. et al. Suitability of different polymer bag for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. **Journal of Chromatography B**, v. 877, n. 3, p. 189-196, 2009.

MOCHALSKI, Paweł et al. Stability of selected volatile breath constituents in Tedlar, Kynar and Flexfilm sampling bags. **Analyst**, v. 138, n. 5, p. 1405-1418, 2013.

Norma Regulamentadora - R15. Atividades e Operações Insalubres, Portaria MTb nº 3.214. Brasil, 1978. 82p.

Norma Regulamentadora – NR22. Segurança e Saúde Ocupacional na Mineração, Portaria GM n.º 3.214. Brasil, 1978. 39p.

Norma Regulamentadora de Mineração - NRM. Ventilação, Portaria nº 36. Departamento Nacional De Produção Mineral. Brasil, 2015. 5p.

OLIVEIRA, E.B. (2009). Geração não convencional de hidrocarbonetos na região carbonífera de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado UERJ, Rio de Janeiro, Brazil.

PAN, Jienan et al. Micro-pores and fractures of coals analysed by field emission scanning electron microscopy and fractal theory. **Fuel**, v. 164, p. 277-285, 2016.

PERES, F. F. Meio Ambiente e Saúde: os efeitos fisiológicos da poluição do ar no desempenho físico-o caso do monóxido de carbono (CO). **Arquivos em Movimento. jan-jun**, v. 1, n. 1, p. 55-63, 2005.

PETROBRAS–PETRÓLEOBRASILEIRO, S. A. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico–FISPQ, 2015.

PINTO, P. C. et al. Construção de um modelo computacional para o circuito de ventilação da Mina Esperança. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 56, n. 4, p. 243-248, 2003.

PINTO, Paul Cézanne. Avaliação das condições ambientais na mineração em subsolo. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 311-316, 2006.

REDIVO, R. V. **Caracterização Tecnológica do Carvão das Camadas Barro Branco e Bonito para fins Energéticos na Região de Criciúma – SC**. 2002. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Engenharia Mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

RENSBURG, M. Janse; BOTHA, A.; ROHWER, E. Analysis of trace amounts of carbon dioxide, oxygen and carbon monoxide in nitrogen using dual capillary columns and a pulsed discharge helium ionisation detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1167, n. 1, p. 102-108, 2007.

RICE, D. D. et al. Composition and origins of coalbed gas. **Hydrocarbons from coal: AAPG Studies in Geology**, v. 38, n. 1, p. 159-184, 1993.

ROCHETTE, P.; BERTRAND, N. Soil air sample storage and handling using polypropylene syringes and glass vials. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 83, n. 5, p. 631-637, 2003.

SANTOS NETO, E. V. Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos. **Boletim de Geociência, Petrobras, Rio de Janeiro**, v. 12, n. 2, p. 357-383, 2004.

Serviço Geológico do Brasil - CPRM. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG. Organizadores Luiz Augusto Bizzi, Carlos Schobbenhaus, Roberta Mary Vidotti, João Henrique Gonçalves – Brasília: 2003. 692 p.

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.

SHIN-ETSU. Characteristics properties of Silicone Rubber Compounds. Japão, 2005. Disponível em: <http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/rubber_e.pdf>. Acesso em: 19/01/2015.

SZŁĄZAK N., BOROWSKI M., OBRACAJ D., SWOLKIEŃ J., KORZEC M., 2015: Methane drainage in coal mines. Odmetanowanie górotworu w kopalniach węgla kamiennego. Wydawnictwa AGH, Kraków 2015.

SPÖTL, C. A simple method of soil gas stable carbon isotope analysis. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 18, n. 11, p. 1239-1242, 2004.

SU, S. et al. An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 123-170, 2005.

SÜFFERT, T.; CAYE, B. R.; DAEMON, R. F. **Projeto Carvão Bonito Gaseificável: Relatório Final**. Porto Alegre, DNPM/CRPM, 84 p., v. 1, 1977.

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

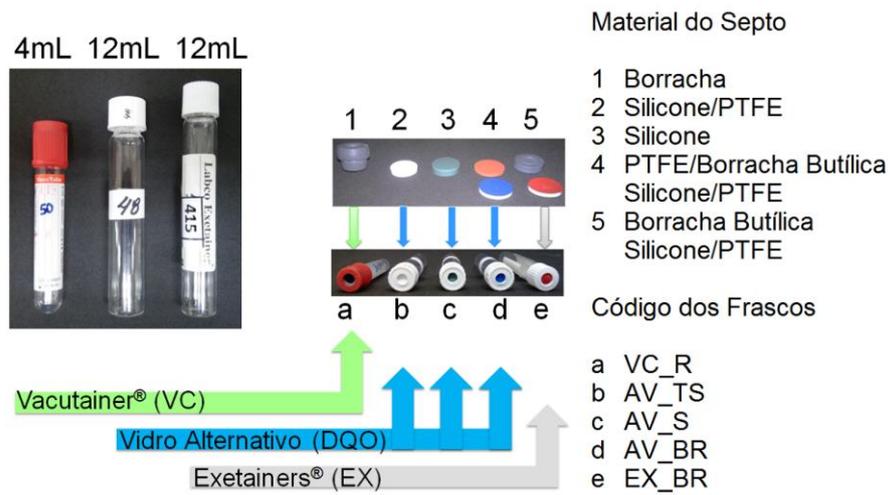
UNIVERSITY OF WOLLONGONG. Bord and pillar mining. Australia, 2009. Disponível em: <http://www.uow.edu.au/eng/pillar/html/coal.html>. Acesso em: 1 dez. 2015.

XUEHAI, Fu et al. Prevention and origin of exceptional deleterious gas compositions in coal mine. **Procedia Engineering**, v. 26, p. 424-430, 2011.

WANG, L. et al. A new method for accurate and rapid measurement of underground coal seam gas content. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 1388-1398, 2015.

APÊNDICES

Apêndice 1: Frascos avaliados para o armazenamento dos gases.



Apêndice 2: Sacos avaliados para o armazenamento dos gases.

