



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**ELIAS RODRIGUES PEDROSO**

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**  
**PROVENIENTE DA CO-GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO**  
**MINERAL E BIOMASSA *DE EUCALYPTUS GRANDIS***

**Florianópolis**  
**2017**



**ELIAS RODRIGUES PEDROSO**

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE  
PROVENIENTE DA CO-GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO  
MINERAL E BIOMASSA *DE EUCALYPTUS GRANDIS***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco.

**Florianópolis  
2017**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pedroso, Elias Rodrigues

Avaliação da Geração de Gás de Síntese Proveniente da Co-gaseificação de Carvão Mineral e Biomassa *de Eucalyptus grandis* / Elias Rodrigues Pedroso ; orientador, Humberto Gracher Riella ; corientador, Marcos Marcelino Mazzucco. Florianópolis, SC, 2017.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Carvão mineral e biomassa. 3. Co-gaseificação. 4. Gás de Síntese. I. Riella, Humberto Gracher. II. Mazzucco, Marcos Marcelino. III Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE  
PROVENIENTE DA CO-GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO  
MINERAL E BIOMASSA *DE EUCALYPTUS GRANDIS***

**ELIAS RODRIGUES PEDROSO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de Concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

---

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco  
coorientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cintia Soares  
Orientadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Natan Padoin

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Ana Pignatel Marcon Martins

Florianópolis, 12 de setembro de 2017



*Dedico este trabalho a minha  
Família, amigos, professores e a  
todos que de forma direta ou  
indireta contribuíram para a sua  
conclusão.*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, a minha família, amigos e namorada, pois me motivaram a continuar mesmo nas horas mais complicadas.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, Co-orientador Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco, Prof. Dr. Maria Ana Pignatel Marcon Martins, Prof. Msc. Márcia Luzia Michels e Volnei Stupp pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação.

Aos colegas, amigos e professores que integram o Centro Tecnológico da Unisul pelo apoio e incentivo.



## RESUMO

PEDROSO, E. R. **AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE PROVENIENTE DA CO-GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL E BIOMASSA DE *EUCALYPTUS GRANDIS***. 2017. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal De Santa Catarina. Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química.

Embora a técnica de gaseificação de carvão e biomassa seja amplamente conhecida, poucos são os estudos relacionados a co-gaseificação desses materiais. Os gases gerados no processo de gaseificação podem ser aplicados tanto para fins energéticos quanto para síntese de diversos compostos químicos. O co-processamento de misturas de biomassa e carvão mineral apresenta grande potencialidade quando as características indesejáveis da gaseificação de carvão são eliminadas ou minimizadas pela adição de uma biomassa adequada. Neste sentido, o presente estudo busca avaliar a geração de gás de síntese através da co-gaseificação do carvão mineral e biomassa de *Eucalyptus Grandis*. A avaliação foi verificada primeiramente realizando-se a caracterização físico-química de 6 composições de carvão mineral e biomassa, na sequência foi montado um sistema de gaseificação em laboratório, visando a geração do gás de síntese para as composições definidas. Após a geração dos gases analisaram-se o hidrogênio e o monóxido de carbono por cromatografia gasosa. Na caracterização das composições verificou-se que o teor de umidade, material volátil, perda ao fogo, óxido de cálcio e magnésio aumentaram proporcionalmente com a adição de biomassa e os teores de cinzas, carbono fixo, óxido de alumínio, ferro, sódio, potássio, zinco e cobre apresentaram comportamento inverso. Com relação ao sistema de gaseificação foram encontradas dificuldades associadas ao controle do processo. Ao avaliar-se o gás de síntese gerado a partir do sistema de gaseificação montado, foi observado que a quantidade de Hidrogênio formada aumenta com a adição de biomassa ao carvão mineral. No entanto, verificou-se que a quantidade de monóxido de carbono gerada diminuiu. Por fim, foi observado que a amostra 2 (80% carvão e 20% biomassa) e principalmente a amostra 3 (60% carvão 40% biomassa) apresentaram potencial para serem utilizadas no processo de Fischer Tropsch.

**Palavras-chave:** Carvão mineral e biomassa. Co-gaseificação. Gás de Síntese.



## ABSTRACT

**PEDROSO, E. R. EVALUATION OF GASE GENERATION OF SYNTHESIS FROM THE CO-GASEIFICATION OF MINERAL COAL AND BIOMASS OF EUCALYPTUS GRANDIS. 2017.** Masters Dissertation. Federal University of Santa Catarina. Graduate Program in Chemical Engineering.

Although the technique of gasification of coal and biomass is widely known, few studies are concerned with the co-gasification of these materials. The gases generated in the gasification process can be applied both for energy purposes and for the synthesis of various chemical compounds. The co-processing of biomass and mineral coal blends presents great potential when the undesirable charcoal gasification characteristics are eliminated or minimized by the addition of a suitable biomass. In this sense, the present study seeks to evaluate the generation of Synthesis gas through the co-gasification of mineral coal and Eucalyptus Grandis biomass. The evaluation was verified firstly by performing the physico-chemical characterization of 6 compositions of mineral coal and biomass, in the sequence a laboratory gasification system was set up, aiming the generation of the Synthesis Gas for the defined compositions. After the generation of gases, hydrogen and carbon monoxide were analyzed by gas chromatography. In the characterization of the compositions, it was verified that the Moisture Content, Volatile Material, Fire Loss, Calcium Oxide and Magnesium increased proportionally with the addition of biomass and the contents of Ash, Fixed Carbon, Aluminum Oxide, Iron, Sodium, Potassium, Zinc and copper presented opposite behavior. Regarding the gasification system, difficulties associated with process control were found. When evaluating the Synthesis Gas generated from the assembled gasification system, it was observed that the amount of Hydrogen formed increases with the addition of biomass to the mineral coal. However, it was found that the amount of Carbon Monoxide generated decreased. Finally, it was observed that sample 2 (80% coal and 20% biomass) and especially sample 3 (60% coal 40% biomass) had potential to be used in the Fischer Tropsch process.

***Key words:*** Mineral coal and biomass. Co-gasification. Synthesis Gas.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configurações de reatores de gaseificação.....	29
Tabela 2 - Composições de Carvão e biomassa .....	44
Tabela 3 - Relação de reagentes utilizados na digestão das amostras em forno micro-ondas .....	49
Tabela 4 - Fatores estequiométricos de conversão para óxidos.....	50
Tabela 5 - Teores de umidade nas composições .....	55
Tabela 6 -Teores médios de material volátil nas composições .....	57
Tabela 7 - Teores médios de cinzas nas composições.....	58
Tabela 8 - Teores médios de perda ao fogo nas composições.....	59
Tabela 9 - Teores médios de carbono fixo nas composições .....	61
Tabela 10 - Concentração de óxidos metálicos nas composições .....	62
Tabela 11 - Conversão do carbono presente nas composições.....	70
Tabela 12 - Sinais analíticos obtidos das análises do Gás de Síntese (H <sub>2</sub> e CO) .....	72



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais aplicações do gás de síntese.....	28
Figura 2 - Exemplo de gaseificadores: a) Contracorrente ( <i>updraft</i> ); b) Cocorrente ( <i>downdraft</i> ) .....	29
Figura 3 - Plantação de <i>Eucalyptus grandis</i> .....	34
Figura 4 - Zoneamento da cultura do <i>Eucalyptus grandis</i> para o estado de Santa Catarina.....	35
Figura 5 - Combinações de carvão/biomassa para o processo de co-gaseificação .....	36
Figura 6 - Sequência Geológica simplificada.....	39
Figura 7 - Amostra de carvão mineral.....	40
Figura 8 - Amostra de <i>Eucalyptus Grandis</i> .....	41
Figura 9 - Moinho e recipiente de moagem .....	42
Figura 10 - Sistema de peneiramento .....	43
Figura 11 - Composições de carvão e biomassa utilizadas no estudo ...	44
Figura 12 - Forno Micro-ondas e Bloco digestor .....	48
Figura 13 - Absorção Atômica (Chama) .....	49
Figura 14 - Reator Contracorrente leito fixo.....	51
Figura 15 - Reator posicionado na mufla .....	52
Figura 16 - Cromatógrafo Gasoso.....	53
Figura 17 - Sistema de Gaseificação .....	54
Figura 18 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de umidade obtidos .....	56
Figura 19 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de materiais voláteis obtidos .....	57
Figura 20 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de cinzas obtidos .....	58
Figura 21 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de perda ao fogo.....	60
Figura 22 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de carbono fixo.....	61
Figura 23 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Cálcio (CaO).....	63

Figura 24. Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ ) .....	63
Figura 25 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Ferro ( $Fe_2O_3$ ).....	64
Figura 26 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Sódio ( $Na_2O$ ).....	64
Figura 27 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Potássio ( $K_2O$ ).....	65
Figura 28 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Magnésio ( $MgO$ ).....	65
Figura 29 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Zinco ( $ZnO$ ) .....	66
Figura 30 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Cobre ( $CuO$ ).....	66

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>25</b>
3.1 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO .....	25
3.2 GASEIFICADORES.....	29
3.3 MATÉRIA PRIMA PARA GASEIFICAÇÃO .....	31
3.3.1 Gaseificação de Carvão Mineral.....	31
3.3.2 Gaseificação de Biomassa.....	32
3.3.3 Co-Gaseificação de carvão mineral e biomassa.....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL CARBONÁCEO .....	39
4.1.1 Preparação do carvão.....	41
4.1.2 Preparação da biomassa.....	43
4.1.3 Composições das misturas de carvão mineral e biomassa.....	44
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES DE CARVÃO E BIOMASSA.....	45
4.2.1 Teor de Umidade.....	45
4.2.2 Teor de Material Volátil.....	46
4.2.3 Perda ao fogo e Teor de cinzas.....	46

4.2.4 Teor de Carbono fixo.....	47
4.2.5 Teor de Óxidos metálicos.....	47
4.2.7 Teor de Óxido de Silício.....	50
4.3.1 Experimento de gaseificação.....	52
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>55</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES DE CARVÃO E BIOMASSA .....	55
5.1.2 Teor de Umidade.....	55
5.1.4 Teor de cinzas.....	58
5.1.5 Teor de Perda ao fogo.....	59
5.1.5 Teor de Carbono fixo.....	60
5.1.6 Teor de Óxidos metálicos.....	62
5.1 MONTAGEM DO SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO.....	67
5.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE AMOSTRAGEM DO GÁS GERADO.....	67
5.3 CONVERSÃO DO CARBONO NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO .....	69
5.3 ANÁLISE DOS GASES DE SÍNTESE (H <sub>2</sub> e CO) .....	71
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Basicamente, qualquer material com carbono em sua composição pode ser gaseificado, sendo assim, combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou gás natural), biomassa, resíduos sólidos urbanos são alguns exemplos de matérias primas que podem ser utilizadas no processo.

O processo de gaseificação é compreendido como o tratamento termoquímico que, diferentemente da combustão, não realiza a oxidação completa do carbono e do hidrogênio presentes no combustível, por esse motivo tende a dar origem a compostos combustíveis e de síntese, tais como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.. (WARNECKE, 2000). Dessa forma, o gás de síntese obtido da gaseificação pode ser aplicado em diversos processos, desde aplicações energéticas até na síntese de vários produtos químicos, como gasolina e diesel utilizando-se o processo de Fischer-Tropsch.

O carvão mineral apresenta em sua composição, principalmente, carbono, hidrogênio, pequenas quantidades de oxigênio, enxofre e nitrogênio sob a forma de anéis aromáticos policondensados e cinzas (WILLIAMS *et al.*, 2000).

Após o carvão mineral ser extraído ele passa por um processo de beneficiamento no qual é retirado o excesso material rochoso aumentando sua capacidade energética. Os tipos de carvão energético produzidos são definidos pelo seu poder calorífico, p. ex.: CE-3100, carvão energético com 3100 cal.g<sup>-1</sup> (calorias por grama). O Brasil produz em quantidades regulares sete tipos de energético, a saber: CE-3100, CE-3300, CE-4200, CE- 4500, CE-4700, CE-5200 e CE-6000.

O carvão mineral CE 4500 foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho, pois é um tipo de carvão amplamente produzido na região sul de Santa Catarina.

Na gaseificação de carvão, o componente orgânico é convertido completamente em gás, e somente a cinza permanece como resíduo. Isto ocorre submetendo - se o carvão a uma reação com agentes gaseificantes tais como H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ou H<sub>2</sub> a altas temperaturas. Estas reações entretanto iniciam-se com uma série de reações de decomposição térmica, as quais alteram a estrutura do material carbonáceo a ser gaseificado (MENDES, 1995).

A biomassa é definida como qualquer matéria vegetal utilizada diretamente como combustível ou convertida em outras formas antes da combustão (OECD, 2007). Sendo assim, a biomassa pode estar associada a madeira, espécies herbáceas e agrícolas, origem aquática,

animal e mesmo provenientes de resíduos industriais associados ao tratamento de efluentes (VASSILEV *et al.*, 2010).

Neste trabalho, foi utilizada uma biomassa proveniente do beneficiamento da madeira de *Eucalyptus Grandis*, pois essa espécie se adapta bem ao clima da região sul de Santa Catarina, sendo amplamente utilizada na produção de casas e móveis.

A química da gaseificação da biomassa é muito semelhante àquela que ocorre na gaseificação do carvão, mas é importante destacar que a biomassa tem um potencial reativo superior quando comparada com a maioria dos carvões, devido ao fato de apresentar maior quantidade de material volátil que o carvão mineral (GEROSA, 2012).

Considerando que a quantidade de oxigênio na biomassa está vinculada a quantidade de matéria volátil, pode-se ocorrer o favorecimento das reações de gaseificação sem a necessidade de injetar-se oxigênio adicional no gaseificador (RODRIGUES *et al.*, 2016).

O co-processamento de misturas de biomassa e carvão apresenta grande potencialidade quando as características indesejáveis da gaseificação de carvão são eliminadas ou minimizadas por características desejáveis de gaseificação de biomassa, utilizando uma fração de biomassa na mistura (RODRIGUES *et al.*, 2016).

Neste sentido, foi verificado que as características não desejáveis do carvão utilizado neste estudo estão associadas ao alto teor de cinzas e baixo teor de materiais voláteis.

Sendo assim, o presente estudo busca avaliar a geração de gás de síntese através da co-gaseificação do carvão mineral e biomassa de *Eucalyptus Grandis*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a geração do gás de síntese proveniente da co-gaseificação de carvão mineral 4500 e biomassa de *Eucalyptus Grandis*.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar amostras de carvão mineral 4500 e biomassa de *Eucalyptus Grandis*;
- Caracterizar através de parâmetros físico-químicos o carvão mineral e a biomassa coletada;
- Desenvolver sistema de gaseificação;
- Analisar os gases gerados na gaseificação em termos de hidrogênio e monóxido de carbono;
- Verificar a relação entre as quantidades de H<sub>2</sub> e CO gerados na co-gaseificação do carvão mineral e biomassa.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

A gaseificação pode ser definida como um processo termoquímico localizado em uma “região” entre a combustão e a pirólise. Sendo assim, este processo é compreendido como o tratamento termoquímico que, diferentemente da combustão, não realiza a oxidação completa do carbono e do hidrogênio presentes no combustível em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, dando origem a compostos combustíveis, tais como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Além dos gases mencionados anteriormente, o gás produzido também apresenta produtos comuns de combustão:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  em pequenas quantidades e  $\text{N}_2$  quando o ar é utilizado como agente gaseificador, assim como concentrações menores de hidrocarbonetos, tais como o eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), entre outros (WARNECKE, 2000).

A gaseificação e a combustão podem ser consideradas como os dois extremos das reações do carvão com  $\text{O}_2$ , em que a água pode ser adicionada como reagente na forma de vapor, visando aumento na produção de  $\text{H}_2$ . Ao comparar-se a gaseificação com a combustão, verifica-se maior eficiência da gaseificação, pois apresenta baixa emissão de gases do efeito estufa e particulados, além de ter custo de capital competitivo (BREAULT, 2010).

A gaseificação pode ocorrer de forma direta ou indireta, em reatores atmosféricos ou pressurizados. Na forma direta, o agente oxidante é utilizado para oxidar parcialmente o material, fornecendo energia para manter a temperatura do processo. Na gaseificação indireta, o processo é conduzido com agentes de gaseificação isentos de  $\text{O}_2$ , sendo que é necessário fornecer calor através de uma fonte externa. Vapor é o agente de gaseificação indireta mais comum por ser facilmente produzido e aumentar o conteúdo de hidrogênio do gás combustível (WENSEL, 2013).

Basicamente, processo de gaseificação ocorre em duas etapas: pirólise e gaseificação (HIGMAN; BURGT, 2008). De forma geral, a pirólise é a decomposição química ocasionada em materiais orgânicos por calor sem a presença de oxigênio. A pirólise produz uma série de derivados sólidos, líquidos e gasosos, dependendo das características do processo e conteúdo de material orgânico na matéria-prima (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005). A gaseificação ocorre no material resultante da pirólise que reage com o agente gaseificante

produzindo gás de síntese. As reações químicas que ocorrem nesse processo podem evoluir em diferentes graus, dependendo das condições de gaseificação (temperatura e pressão) e das matérias-primas utilizadas.

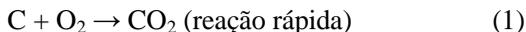
Segundo (QUITETE; SOUZA, 2014) As reações que ocorrem na gaseificação podem ser separadas em zonas, como a secagem, pirólise, combustão e redução:

- Secagem (até 150 °C) – processo endotérmico, responsável pela evaporação da umidade da matéria-prima;
- Pirólise ( $T < 700$  °C) – processo endotérmico que produz  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $CH_4$ , alcatrão e um resíduo sólido de carbono (*char*);
- Combustão ( $700 < T < 2000$  °C) – processo exotérmico, onde o carbono da matéria-prima reage com oxigênio;
- Redução ( $800 < T < 1100$  °C) – reação endotérmica para obtenção de gases combustíveis.

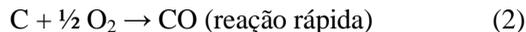
As principais reações envolvidas durante o processo de gaseificação são listadas a seguir:

Reações exotérmicas:

Combustão



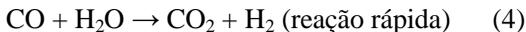
Oxidação parcial



Metanação



Reação água/gás



Metanação - CO

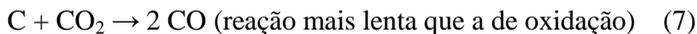


Reações endotérmicas:

Reação heterogênea



Reação de Boudouard

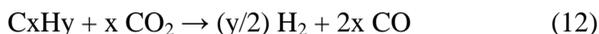


A reação 6 representa a reação de reforma de carbono ( $CxHy + x H_2O \rightarrow (x + y/2) H_2 + x CO$ ) a qual contribui para incrementar a concentração de  $H_2$  e CO.

A elevada produção de hidrogênio durante a gaseificação com vapor pode ser atribuída às seguintes reações químicas:



A reforma de carbono a seco também ocorre durante o processo de gaseificação e pode ser representada pela seguinte reação:



A composição dos gases e a produção simultânea de combustíveis sólidos e líquidos condensados dependem dos seguintes fatores: tipo de forno de gaseificação, forma de fornecimento de energia ao processo, introdução ou não de vapor de água junto com o comburente (ar, O<sub>2</sub>), tempo de retenção da carga, sistema de retirada de gases e outros produtos, da matéria orgânica utilizada (CENBIO, 2002).

Entre os produtos gerados na gaseificação, destaca-se o gás de síntese. Esse gás é composto basicamente por uma mistura de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) que pode ser obtido a partir de gás natural, carvão, petróleo, biomassa e resíduos orgânicos. A disponibilidade e flexibilidade da base de recursos são fundamentais para as aplicações atuais e futuras do gás de síntese e de seus componentes de forma individual. O gás de síntese representa uma fonte potencial no desenvolvimento de combustíveis limpos e também para a obtenção de produtos químicos, sendo um bom combustível para a produção de eletricidade isenta de poluentes atmosféricos, tais como óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) (WENDER, 1996).

O gás de síntese obtido da gaseificação pode ser aplicado em diversos processos, desde aplicações energéticas até na síntese de vários produtos químicos, como gasolina e diesel utilizando a síntese Fischer-Tropsch.

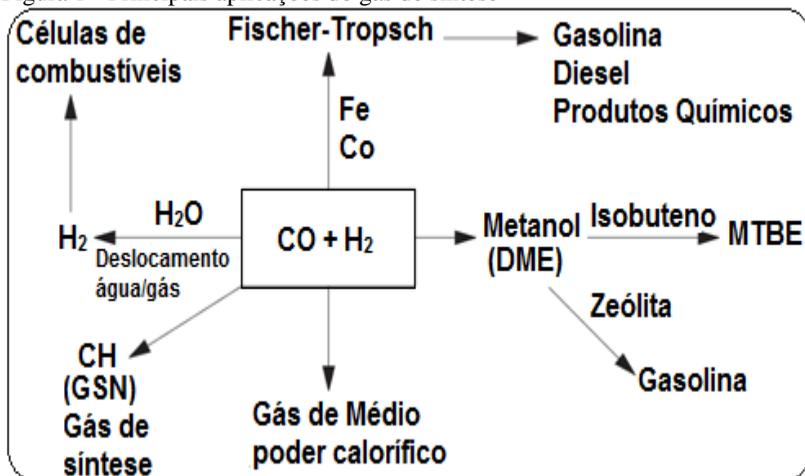
De forma geral, o processo Fischer-Tropsch pode ser entendido como a reação entre variadas concentrações de CO e H<sub>2</sub> na presença de catalisadores formando hidrocarbonetos saturados e não saturados, bem como subprodutos indesejados como aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres. O processo basicamente é realizado em temperaturas de 473 a 573 K e pressões de 1 a 6 atm (DALAI; DAVIS, 2008).

A síntese de Fischer-Tropsch para a fabricação de produtos industriais energéticos e não energéticos está relacionado com o uso de gás de síntese em reformador do processo de Fischer-Tropsch sob condições específicas de temperatura, pressão e uso de catalisador de ferro ou cobalto. Após a síntese, é obtida uma mistura de hidrocarbonetos com grande distribuição de peso molecular que vai desde metano, etano, gasolina, nafta, óleo diesel, querosene até óleos lubrificantes, graxas e ceras (STEYNBERG, 2004).

De acordo com Cao et al. (2008) um gás de síntese que apresenta uma razão estequiométrica ( $H_2/CO$ ) de 2 ou estabelecida entre 1 e 2 é geralmente usado na síntese de combustíveis líquidos.

Na figura 1, visualizam-se algumas aplicações do gás de Síntese.

Figura 1 - Principais aplicações do gás de síntese



Fonte: (WENDER, 1996).

Entre as principais vantagens da gaseificação destacam-se: a permanência das cinzas e do carbono residual no gaseificador, diminuindo assim a emissão de partículas; associada a catalisadores, como alumínio e zinco, a gaseificação aumenta a produção de hidrogênio, monóxido de carbono e diminui a produção de dióxido de carbono (SANTOS et al, 2010).

### 3.2 GASEIFICADORES

O gaseificador é o reator no qual acontece a conversão termoquímica do material carbonáceo tratado. Existem diversos tipos de gaseificadores, afim de atender as necessidades associadas às características da matéria prima e da geração dos gases.

A grande maioria dos gaseificadores usados atualmente ou em fase de desenvolvimento pode ser enquadrada segundo o tipo de leito utilizado em Gaseificador de leito fixo e Gaseificador de leito fluidizado ou leito circulante (CENBIO, 2002).

A diferenciação entre os tipos de gaseificadores está baseada nos meios de suporte da matéria prima no reservatório do reator, a direção do fluxo do material e dos gases, e a forma como o calor é fornecido para o reator.

Na tabela 1, podem-se verificar as configurações de gaseificadores mais utilizadas.

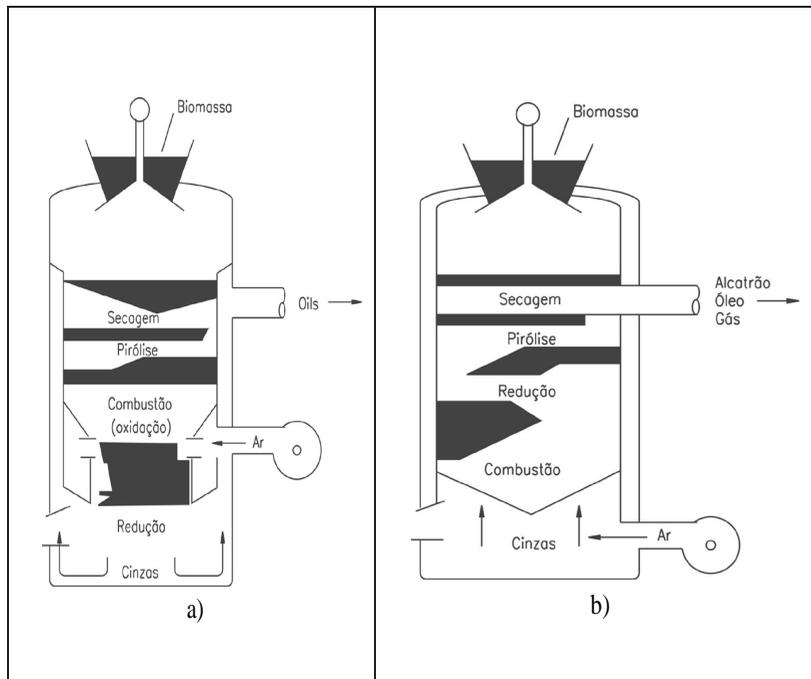
Tabela 1 - Configurações de reatores de gaseificação

Tipo de Gaseificador	Direção do fluxo		Fonte de calor
	Combustível	Gases	
Leito fixo contracorrente	Descendente	Ascendente	Combustão do carvão
Leito fixo concorrente	Descendente	Descendente	Combustão parcial de voláteis
Leito fluidizado borbulhante	Ascendente	Ascendente	Combustão parcial de voláteis e carvão
Leito fluidizado circulante	Ascendente	Ascendente	Combustão parcial de voláteis e carvão

Fonte: (CIFERNO; MARANO, 2002).

Na figura 2 podem ser visualizados dois tipos de gaseificadores, contracorrente (a) e cocorrente (b).

Figura 2 - Exemplo de gaseificadores: a) Contracorrente (*updraft*); b) Cocorrente (*downdraft*)



Fonte: Adaptado de (MCKENDRY, 2002); (BHATTACHARYA *et al*, 1999).

O termo contracorrente se refere ao fato do combustível ser inserido pelo topo do reator através de uma válvula rotativa ou porta de alimentação e desce em contracorrente ao gás, introduzido na base do gaseificador. Já o gaseificador co-corrente se assemelha construtivamente ao gaseificador contracorrente, exceto que o ar e o gás fluem para baixo, na mesma direção que o combustível (CENBIO, 2002).

A técnica de gaseificação é, de forma geral, bem versátil, mas existem muitos problemas em desenvolver este potencial teórico em uma tecnologia viável e prática. Na maioria das vezes, as dificuldades se encontram não no processo básico de gaseificação, mas sim no projeto de um equipamento que deve produzir um gás de qualidade, com confiabilidade e segurança, ajustado às condições específicas do combustível e da operação.

Segundo FEAM (2012), as principais exigências técnicas operacionais de um gaseificador considerando informações em

literaturas relativas a pesquisas na área estão associadas aos seguintes itens :

- Taxa de alimentação do gaseificador;
- Pressão e temperatura do processo;
- Relação ar/combustível;
- Sistema de limpeza dos gases antecedendo seu aproveitamento;
- Sistema de remoção de cinzas.

### 3.3 MATÉRIA PRIMA PARA GASEIFICAÇÃO

Basicamente, qualquer material com carbono em sua composição pode ser gaseificada, sendo assim, combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou gás natural), biomassa, resíduos sólidos urbanos são alguns exemplos de matérias primas que podem ser utilizadas no processo.

#### 3.3.1 Gaseificação de Carvão Mineral

O carvão mineral apresenta quatro etapas distintas de formação, das quais a turfa é a composição inicial, caracterizada pelo baixo teor de carbono, o linhito, o betuminoso e o antracito seguem em ordem crescente de acordo com o *rank* (*classificação de acordo com o teor de carbono*), respectivamente (CANO, 2009).

A composição do carvão mineral é constituída, principalmente, de carbono, hidrogênio, oxigênio, pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio sob a forma de anéis aromáticos policondensados e cinzas (WILLIAMS *et al.*, 2000).

O carvão é um material de bastante complexidade e heterogêneo, sendo formado de componentes orgânicos e inorgânicos. A fração orgânica do material é constituída pelos grupos vitrinita, liptinita e inertinita e é responsável pela formação do gás síntese no processo gaseificação. Na fração inorgânica encontram-se diferentes minerais que podem atuar como catalisadores ou inibidores da reação de gaseificação. O teor de matéria mineral e o rank do carvão determinam a sua adequação comercial, tal como um combustível (WILLIAMS *et al.*, 2000).

A quantidade de matéria inorgânica presente no carvão não só dependerá do grau de carbonificação, mas também da origem do mesmo. Alguns carvões possuem na sua constituição, uma concentração de até 40% de matéria inorgânica, destacando-se o Si, Al, Ca, Mg, Fe, e

algumas quantidades de K e Na. Os metais constituintes do carvão, em relação a atividade catalítica, podem ser ordenados em:  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$  e Fe. Além disso, a atividade catalítica desses metais pode ser descrita por um mecanismo de transferência de oxigênio. Isto significa que os centros ativos corresponderão aos centros dissociados onde o meio gaseificante irá atuar (MENDES, 1995).

Na gaseificação de carvão, o componente orgânico é convertido completamente em gás, e somente a cinza permanece como resíduo. Isto ocorre submetendo - se o carvão a uma reação com agentes gaseificantes tais como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , ou  $\text{H}_2$  a altas temperaturas. Estas reações entretanto iniciam-se com uma série de reações de decomposição térmica, as quais alteram a estrutura do coque resultante (MENDES, 1995).

### 3.3.2 Gaseificação de Biomassa

A biomassa é definida como qualquer matéria vegetal utilizada diretamente como combustível ou convertida em outras formas antes da combustão (OECD, 2007).

Basicamente a biomassa é um hidrocarboneto, que possui átomos de oxigênio na sua composição química, diferentemente dos combustíveis fósseis. A presença desse átomo faz com que a biomassa requeira menos oxigênio do ar, sendo menos poluente, mas conseqüentemente a quantidade de energia a ser liberada é reduzida, diminuindo assim o seu Poder Calorífico Superior (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

As biomassas podem ser classificadas como combustíveis sólidos de acordo com sua diversidade biológica, fonte e origem (VASSILEV *et al.*, 2010). Os tipos de biomassa são:

- Madeira e biomassa lenhosa: coníferas ou de folhas caducas, angiospermas ou gimnospermas, caule das plantas, galhos, folhas, casca, cavacos, pellets, briquetes, serraria, serragem e outras espécies de madeira.
- Biomassa de espécies herbáceas e agrícolas. Classificam-se como:
  - Gramíneas e flores: alfafa, arundo, bambu, cana, alcachofra, painço amarelo, outros.
  - Palhas: cevada, feijão, linho, milho, menta, aveia, arroz, centeio, gergelim, girassol, trigo, outros.

- Outros resíduos: frutas, conchas, cascas, caroços, grãos, sementes, espigas de milho, sementes, bagaço, forragem, polpas, outros.
- Biomassa aquática: algas de água doce, macro algas (azul, verde, azul-verde, castanho, vermelho) ou microalgas, outros.
- Animal: ossos, carne de ossos, cama de frango, outros.
- Biomassa contaminada e biomassa de resíduos industriais: resíduos sólidos urbanos, madeira de demolição, resíduos derivados de combustível, lodo de esgoto, resíduos hospitalares, papéis, aglomerados e caixas de madeira, outros.
- Mistura de biomassas: mistura das variedades acima classificadas.

A química da gaseificação da biomassa é muito semelhante àquela que ocorre na gaseificação do carvão, pois ambos são sólidos e produzem gases com composições semelhantes. No entanto, é importante destacar que a biomassa tem um potencial reativo superior quando comparada com a maioria dos carvões, devido ao fato de apresentar maior quantidade de material volátil, (em torno de 70 a 90%), sendo que para o carvão este teor fica em torno de 30 a 45% (GEROSA, 2012).

Conforme Klass (1998), as biomassas mais recomendáveis para o processo de gaseificação são madeiras, serragem, arbustos, resíduos vegetais / florestais como, por exemplo, os gerados na colheita e corte das plantações de pinheiros e eucaliptos.

O gênero *Eucalyptus* é originário da Austrália e da região sudeste asiática e pertence à família *Myrtaceae*. Possui cerca de 600 espécies, além de um grande número de variedades e alguns híbridos (ANDRADE, 1961; LIMA, 1993).

As espécies do gênero *Eucalyptus* no Brasil são utilizadas em larga escala no estabelecimento de florestas industriais e em pequenos povoamentos em propriedades rurais. Suas características de rápido crescimento, boa adaptação às condições climáticas e edáficas existentes em diferentes áreas do país, explicam a importante participação desse gênero nos povoamentos tecnicamente implantados para fins de reflorestamento (STURION; BELLOTE, 2000).

De acordo com a literatura, as espécies mais utilizadas, para fins energéticos, são: *Eucalyptus grandis* (FREDERICO, 2009)<sup>38</sup>, *Eucalyptus urophylla* (ANDRADE, 2009), *Eucalyptus camaldulensis* e *Eucalyptus cloeziana* (PINHEIRO et al., 2005).

Embora espécies do gênero *Pinus* sejam as mais plantadas no Estado de Santa Catarina, tem havido crescente demanda de madeira e para a região litorânea do estado recomenda-se o plantio de *Eucalyptus grandis* devido a fácil adaptação ao clima (ACR, 2015).

Na figura 3 pode ser visualizada uma plantação de *Eucalyptus Grandis*.

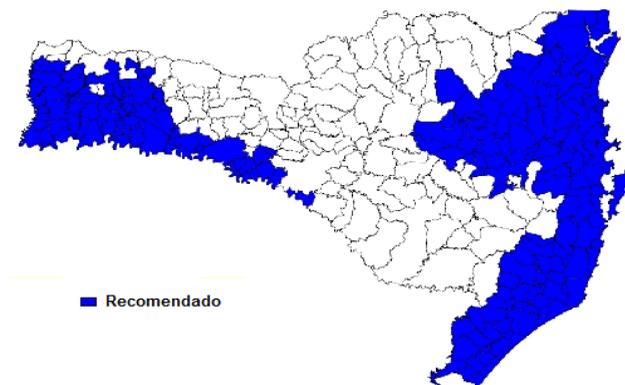
Figura 3 - Plantação de *Eucalyptus grandis*



Fonte: (ASSOCIAÇÃO CATARINENSE DE EMPRESAS FLORESTAIS, 2015).

Na figura 4 verifica-se a distribuição da cultura do *Eucalyptus Grandis* no Estado de Santa Catarina.

Figura 4 - Zoneamento da cultura do *Eucalyptus grandis* para o estado de Santa Catarina



Fonte: (EMBRAPA, 2017).

O processo de gaseificação da biomassa resulta em complexas reações, ainda não bem conhecidas em sua totalidade. Porém, de forma introdutória e em termos teóricos, a Cenbio (2002) subdividiu em várias etapas:

1. Etapa de pirólise ou decomposição térmica, que se desenvolve a temperaturas próximas de 600° C.
2. Oxidação de parte do carbono fixo do combustível, método que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação.
3. Gaseificação propriamente dita, que inclui reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados.
4. Craqueamento do alcatrão – processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros gases como produtos.
5. Oxidação parcial dos produtos da pirólise.

Dependendo da organização do processo de gaseificação (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação), estas etapas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador, ou em todo seu volume de maneira simultânea.

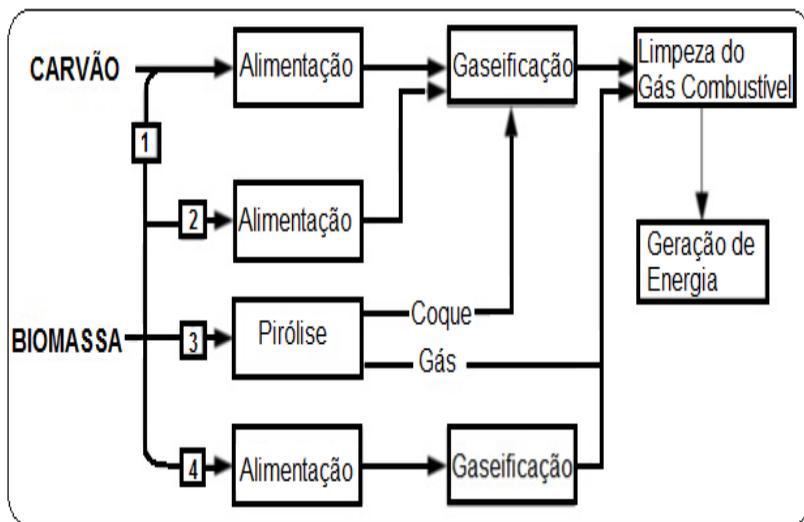
### 3.3.3 Co-Gaseificação de carvão mineral e biomassa

A co-gaseificação de carvão e biomassa é uma área relativamente nova de pesquisa. Alguns resultados preliminares de estudos pilotos têm mostrado efeitos positivos em termos de qualidade do gás de síntese e redução do impacto ambiental negativo. Mesmo o carvão sendo o combustível fóssil mais abundante no mundo e amplamente utilizado na geração de energia, ele tem causado um sério impacto no ambiente evidenciado pela chuva ácida provocada pelas emissões de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (CIFERNO; MARANO, 2002).

A biomassa tem um teor energético menor que o carvão; no entanto, seu uso para produção de energia pode colaborar significativamente com a diminuição de emissões da rede de CO<sub>2</sub>. Esses dois combustíveis, quando co-gaseificados, exibem sinergia com respeito às emissões totais, incluindo as emissões de gases de efeito estufa, sem diminuir o teor de energia do produto gasoso.

Na figura 3, podem ser visualizadas combinações entre carvão e biomassa visando o processo de gaseificação.

Figura 5 - Combinações de carvão/biomassa para o processo de co-gaseificação



Fonte: (CIFERNO; MARANO, 2002).

Alguns autores (SJÖSTRÖM et al., 1999; HERNÁNDEZ et al., 2010; XU et al., 2011; SONG et al., 2013) verificaram compatibilidades usando algumas combinações de combustíveis provenientes de biomassa e carvão mineral.

No co-processamento de misturas de carvão e biomassa algumas características indesejáveis de um combustível pode ser compensada por características do outro material. Sendo assim, a investigação de combinações favoráveis de carvão e biomassa para co-gaseificação é o primeiro passo para a concepção de sistemas eficientes de cogeração e processos de síntese química (RODRIGUES et al., 2016).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada em 3 etapas, sendo elas:

- Coleta do material carbonáceo;
- Caracterização do material carbonáceo;
- Sistema para gaseificação e análises dos gases de síntese: hidrogênio e monóxido de carbono;

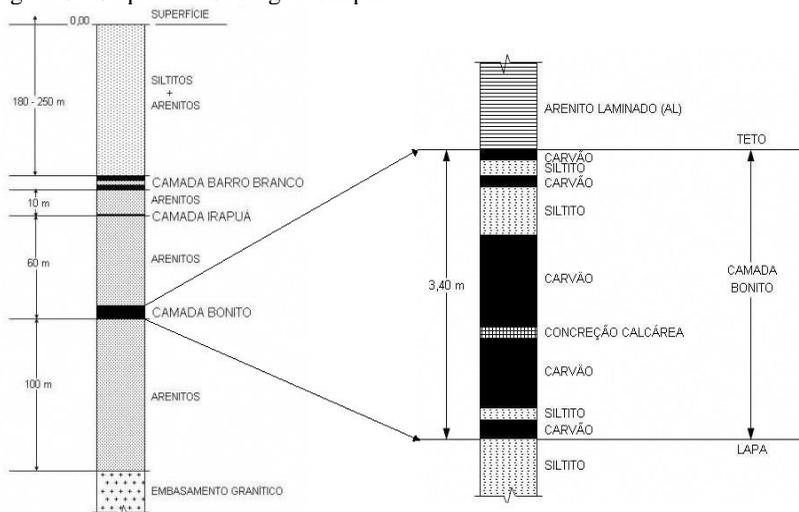
### 4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL CARBONÁCEO

No presente trabalho foram avaliados dois tipos de materiais para a obtenção do gás de síntese: o carvão mineral 4500 e a biomassa obtida do beneficiamento da madeira de *Eucalyptus Grandis*.

As amostras de carvão mineral foram extraídas da camada “Bonito”, por uma empresa mineradora localizada na região sul de Santa Catarina.

Na figura 6 pode ser visualizada a localização geológica da camada “Bonito” na qual as amostras de carvão foram extraídas.

Figura 6 - Sequência Geológica simplificada



Fonte: (Carbonífera Metropolitana S.A, 2016).

Na figura 7 verifica-se a amostra de carvão mineral fornecida pela empresa para o estudo.

Figura 7 - Amostra de carvão mineral



Fonte: Foto tirada pelo autor.

As amostras de biomassa foram fornecidas por uma madeireira situada na cidade de Gravatal – SC. O material coletado é proveniente do processo de beneficiamento da madeira, isto é, o beneficiamento ocorre apenas através de processos físicos relacionados ao corte, lixamento e acabamento das peças em geral, não passando por nenhum processo químico.

Na figura 8 pode ser visualizada a amostra de biomassa de eucalipto fornecida pela madeireira para a realização deste trabalho.

Figura 8 - Amostra de *Eucalyptus Grandis*



Fonte: Foto tirada pelo autor.

Após a obtenção das amostras de carvão e biomassa, foi realizada a preparação dos materiais coletados para as análises de caracterização e posterior avaliação da obtenção do gás de síntese através da co-gaseificação dessas duas matrizes.

#### **4.1.1 Preparação do carvão**

A amostra de carvão mineral foi preparada através do processo de moagem, peneiramento e quartejamento.

Para a moagem foi utilizado um moinho de bolas (Modelo CT – 242 da SERVITECH) e um recipiente de cerâmica recoberto com uma superfície de alumínio. Ambos podem ser visualizados na figura 9.

Figura 9 - Moinho e recipiente de moagem



Fonte: Foto tirada pelo autor.

O peneiramento foi realizado com o auxílio de um agitador de peneiras (BERTEL, Modelo 4580, Série 1013) e utilizado três tamanhos de malhas, (40 mesh) 0,420 mm, (60 mesh) 0,250 mm e (80 mesh) 0,177 mm. Sendo assim, foram obtidas partículas menores que 0,420 mm e maiores que 0,250 mm, mas também partículas menores que 0,250 mm e maiores que 0,177 mm.

Tanto para o processo de caracterização quanto para os testes de gaseificação foi utilizada a granulometria com partículas de tamanho compreendido na faixa de 0,250 mm a 0,177 mm. O sistema de peneiramento pode ser verificado na figura 10.

Figura 10 - Sistema de peneiramento



Fonte: Foto tirada pelo autor.

Na sequência foi feito o quarteamento das amostras de carvão mineral, para posterior armazenamento em frasco com vedação, evitando assim alterações físico-químicas que poderiam influenciar nos resultados obtidos.

#### **4.1.2 Preparação da biomassa**

A amostra de biomassa foi preparada apenas através do peneiramento e quarteamento do material obtido da madeira, pois apresenta partículas com baixa granulometria não sendo necessária a realização de um processo de trituração da biomassa.

O peneiramento foi realizado da mesma forma aplicada ao carvão, ou seja, foi utilizado o mesmo conjunto de peneiras. Dessa forma, pôde-se garantir a semelhança do tamanho das partículas de carvão e biomassa, visando, primeiramente a caracterização desses materiais, mas também melhor uniformidade das amostras formadas da mistura dessas matrizes, para em seguida serem utilizadas no processo de gaseificação.

### 4.1.3 Composições das misturas de carvão mineral e biomassa

Após a preparação individual de cada material, foram determinadas as composições do carvão e biomassa para o processo de caracterização e de co-gaseificação.

Sendo assim, na tabela 2 verificam-se as 6 composições de carvão e biomassa utilizadas neste trabalho.

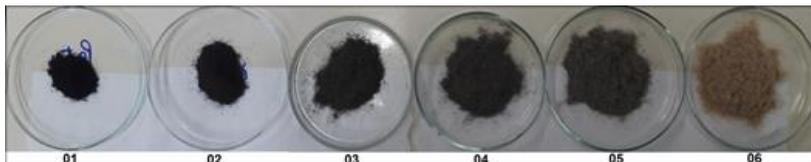
Tabela 2 - Composições de Carvão e biomassa

Amostras	Carvão Mineral 4500 (%) m/m	Biomassa de Eucalipto (%) m/m
01	100	0
02	80	20
03	60	40
04	40	60
05	20	80
06	0	100

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 11 podem ser visualizadas as composições definidas para o estudo.

Figura 11 - Composições de carvão e biomassa utilizadas no estudo



Fonte: Foto tirada pelo autor.

Logo em seguida a preparação das composições, foi iniciada a etapa de caracterização físico-química das 6 amostras.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES DE CARVÃO E BIOMASSA

A caracterização físico-química das composições foi realizada no Centro Tecnológico da Unisul, situado na cidade de Tubarão. Foram utilizados os laboratórios de Absorção Atômica, Análises Físico-Químicas, Cerâmica e Gaseificação.

Para a caracterização dos materiais foram realizadas as análises de teor de umidade, cinzas, carbono fixo, perda ao fogo, material volátil segundo (ADAD,1982). Os óxidos metálicos de cálcio, alumínio, ferro, sódio, potássio, magnésio, zinco e cobre por absorção atômica chama e óxido de silício por balanço de massa.

### 4.2.1 Teor de Umidade

#### 4.2.1.1 Técnica

- Pesou-se 3 a 5 gramas da amostra em placa de petri previamente aquecida em estufa a 105°C, por 1 hora, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada;
- Aqueceu-se em estufa a 105°C por no mínimo 2 horas. Resfriar em dessecador até a temperatura ambiente ( $\pm 15$  a 20°C) e pesar;
- Repetiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até que a diferença entre as pesagens não seja maior que 0,01g;
- Realizou-se o ensaio em triplicada.

#### 4.2.1.2 Cálculo

$$\% \text{ umidade} = \frac{(A - B) \times 100}{\text{massa da amostra original}}$$

onde:

A = peso da placa de petri + amostra original

B = peso da placa de petri + amostra seca

## 4.2.2 Teor de Material Volátil

### 4.2.2.1 Técnica

- Em um cadinho de platina previamente tarado, colocou-se 1g da amostra seca a 105°C, representativa que tenha passado em peneira de 60 mesh (precisão de até 0,1 mg), foi sobreposta a tampa e anotado o peso do conjunto;
- Colocou-se o conjunto em forno mufla à temperatura controlada de 950° C e realizou-se o aquecimento em exatamente 7 minutos;
- Transferiu-se o conjunto para o dessecador; após completamente frio, pesou-se e foi calculada a porcentagem de matéria volátil;
- Realizar o ensaio em triplicata.

### 4.2.2.2 Cálculo

% matéria volátil = peso conjunto antes da queima (cadinho + amostra + tampa) – peso conjunto após queima x 100

## 4.2.3 Perda ao fogo e Teor de cinzas

### 4.2.3.1 Técnica

- Colocou-se um cadinho de porcelana em mufla a 800±50°C por no mínimo 2 horas;
- Após o tempo determinado, retirou-se o cadinho em dessecador onde permaneceu até atingir a temperatura ambiente;
- O cadinho foi pesado e na sequência foi adicionado 1 grama da amostra seca, com precisão de 0,01 gramas;
- Transferiu-se o conjunto para mufla. Gradualmente, aumentou-se a temperatura até que atingisse (800±50°C). A amostra permaneceu na mufla até a queima total, ou seja, até apresentar constância de massa. O tempo necessário para tanto é da ordem de 12 h;
- Com o uso da pinça, retirou-se o cadinho da mufla, transferindo-o para o dessecador onde permaneceu até atingir a

temperatura ambiente. Na sequência, foi determinada a massa do conjunto com a resolução de 0,01 g;

- Realizou-se o ensaio em triplicata.

#### *4.2.3.2 Cálculo*

- % Perda ao Fogo =  $\frac{\text{peso conjunto antes da queima (cadinho + amostra)} - \text{peso conjunto após queima}}{\text{peso conjunto antes da queima (cadinho + amostra)}} \times 100$
- % cinzas =  $\frac{\text{peso conjunto após queima (cadinho + amostra)} - \text{peso do cadinho vazio calcinado}}{\text{peso do cadinho vazio calcinado}} \times 100$

### **4.2.4 Teor de Carbono fixo**

O teor de carbono fixo foi determinado por balanço de massa relacionando os teores de umidade, material volátil e cinzas.

### **4.2.5 Teor de Óxidos metálicos**

#### *4.2.5.1 Técnica*

As amostras de carvão e biomassa foram preparadas através da digestão Ácida em forno micro-ondas. Utilizou-se o micro-ondas (PROVETTO ANALÍTICA, modelo DGT 100) apresentado na figura 12.

Figura 12 - Forno Micro-ondas e Bloco digestor



Fonte: Foto tirada pelo autor.

O carvão mineral apresenta uma matriz geológica e a biomassa apresenta uma matriz orgânica. Sendo assim, a digestão das duas matrizes ocorre de forma distinta.

- Digestão das amostras com matriz geológicas (carvão mineral):
  - Pesou-se 300 mg de amostra no bloco digestor;
  - Adicionou-se 2 mL de ácido fluorídrico (HF), 3 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 2 mL de ácido clorídrico (HCl);
  - O bloco digestor foi fechado de forma adequada e colocado no micro-ondas;
  - Após o término do “programa”, os blocos foram retirados do forno e deixados esfriarem;
  - Na sequência foi adicionado 5 mL de ácido bórico;
  - Avolumou-se para 250 mL.
  
- Digestão de amostra com matriz orgânica (biomassa):
  - Pesou-se 300 mg de amostra;Adicionou-se 4 mL de  $\text{HNO}_3$  e 3 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ );
  - Foi selecionado o programa de digestão adequado e realizado a digestão;
  - A amostra digerida foi transferida para um balão volumétrico e avolumada para de 250 mL.

Na tabela 03 verificam-se as quantidades de reagentes utilizados na digestão das composições de carvão e biomassa.

Tabela 3 - Relação de reagentes utilizados na digestão das amostras em forno micro-ondas

Amostra	Massa (mg)	HNO <sub>3</sub> (mL)	HF (mL)	HCl (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)
01	302,7	3	2	2	0
02	306,8	3	2	1	1
03	303,0	3	2	1	1
04	302,2	3	1	1	2
05	300,1	3	1	1	2
06	305,7	3	0	2	2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a digestão completa das amostras, avolumaram-se cada amostra para 250 mL e realizada as análises de Cálcio, Alumínio, Ferro, Sódio, Potássio, Magnésio, Zinco e Cobre por Absorção Atômica (Chama). (AGILENT, Modelo AA 200, com auto Sampler e SIP's - Sample Introduction Pump System) como pode ser verificado na figura 13.

Figura 13 - Absorção Atômica (Chama)



Fonte: Foto tirada pelo autor.

#### 4.2.5.2 Cálculo

O aparelho de absorção atômica fornece resultados de concentrações de metais na forma elementar, mas os óxidos metálicos podem ser determinados por estequiometria. Na tabela 04 são apresentados os fatores de conversão calculado para cada metal de interesse. Para a obtenção do óxido, multiplica-se o valor da concentração do metal na forma elementar pelo fator estequiométrico.

Tabela 4 - Fatores estequiométricos de conversão para óxidos

<b>Óxidos</b>	<b>Fator Estequiométrico</b>
<b>CaO</b>	1,3992
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,8895
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,4297
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,348
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,2046
<b>MgO</b>	1,658
<b>CuO</b>	1,2518
<b>ZnO</b>	1,2447

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na sequência os teores de óxidos foram expressos em porcentagem para melhor manuseio dos dados obtidos.

#### 4.2.7 Teor de Óxido de Silício

O teor de óxido de silício foi determinado por balanço de massa considerando valores de perda ao fogo e teores de óxidos metálicos selecionados para a caracterização.

### 4.3 SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO E ANÁLISE DOS GASES DE SÍNTESE (H<sub>2</sub> e CO)

Para o processo de gaseificação foi desenvolvido um reator de leito fixo contracorrente, ou seja, o material a ser gaseificado é adicionado ao reator, o ar entra por uma extremidade, passa pelo material e sai pelo outro lado com os gases gerados no processo.

Como o objetivo do estudo foi verificar a alteração da quantidade de gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) que é gerado no processo alterando-se somente a composição da mistura de carvão e biomassa, os demais parâmetros associados a quantidade de amostra, vazão do ar e temperatura de gaseificação foram definidos de acordo com as condições experimentais disponíveis e através da estimativa de consumo de Carbono na reação de gaseificação.

Sendo assim, determinou-se a utilização de 100 g de amostra, vazão de ar de 2 mL/min e a temperatura de gaseificação de 900 °C. Esses parâmetros foram aplicados nas 6 amostras gaseificadas.

Foi utilizada uma balança analítica (precisão 0,1 mg) para pesagem das amostras, um rotâmetro para medição de vazão, um forno mufla para o aquecimento do reator, um termopar tipo K e um registrador de temperatura para verificação da temperatura da massa no interior do reator. Nas figuras 14 e 15, podem ser visualizados o reator utilizado no processo e o reator posicionado na mufla com o termopar e as tubulações de entrada de ar e saída dos gases, respectivamente.

O reator utilizado foi produzido por uma empresa situada na cidade de Braço do Norte - SC, a estrutura do reator é aço carbono e apresenta 7 cm de diâmetro interno e 13,5 cm de altura interna.

Figura 14 - Reator Contracorrente leito fixo



Fonte: Foto tirada pelo autor.

Figura 15 - Reator posicionado na mufla



Fonte: Foto tirada pelo autor.

#### 4.3.1 Experimento de gaseificação

Primeiramente, foram adicionados 100 g da amostra a ser gaseificada no reator e em seguida ele foi fechado. Na sequência, foram conectadas as tubulações de entrada de ar e saída dos gases gerados. O processo ocorreu em pressão atmosférica.

A mufla foi ligada e a temperatura foi ajustada para aproximadamente 950 °C, 50 °C a mais que a temperatura de gaseificação para compensar as resistências convectivas e condutivas na mufla e no reator. Esse valor de temperatura foi obtido experimentalmente antes de se realizar o teste de gaseificação, ou seja, a temperatura da mufla foi aumentada até que a temperatura interna do reator se igualasse a 900 °C.

Enquanto a mufla aquecia, foi passado gás nitrogênio dentro do reator para retirar todo o Ar do mesmo para evitar a queima do material a ser gaseificado. Nessa primeira etapa de aquecimento, ocorre principalmente o processo de pirólise do material carbonáceo, ou seja, formação do carbono fixo que reagirá com o meio gaseificante durante a reação de gaseificação.

Assim que a temperatura dentro do reator se igualou a 900 °C, o fluxo de nitrogênio foi fechado e foi aberta a válvula de ar a uma vazão de 2 L.min<sup>-1</sup> passando pela massa onde reagiu principalmente com o

carbono gerado na pirólise, mas também com outras substâncias presentes no meio gaseificante.

O gás gerado foi resfriado e encaminhado para uma coluna com carvão ativo, um filtro simples, depois passou por uma solução de Ácido Nítrico e um sal secante (Sulfato de Sódio Anidro).

O gás foi coletado após 10 min de reação, contando a partir do fornecimento de ar ao meio gaseificante e para isso foi utilizado uma tubulação em PVC com válvulas nas 2 pontas e um septo fixado no meio da tubulação.

Os gases hidrogênio e o monóxido de carbono foram analisados por Cromatografia Gasosa utilizando-se um Cromatógrafo Gasoso (PERKIN ELMER, MODELO CLARUS 500), com injeção manual, com detector de condutividade térmica e Hélio como gás de arraste e de referência. Na figura 16 pode ser visualizado o cromatógrafo á gás utilizado.

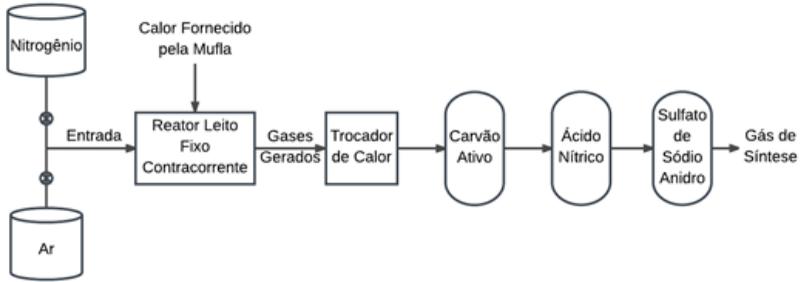
Figura 16 - Cromatógrafo Gasoso



Fonte: Foto tirada pelo autor.

Na figura 17 pode ser visualizada uma ilustração que apresenta o experimento de gaseificação na forma sequencial.

Figura 17 - Sistema de Gaseificação



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa parte do trabalho serão apresentados todos os resultados obtidos das etapas de caracterização físico-química dos materiais e geração do gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) através do sistema de gaseificação utilizado. Além disso, serão realizadas as devidas considerações associadas aos valores obtidos.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES DE CARVÃO E BIOMASSA

Foi realizada a caracterização de 6 amostras contendo composições de carvão e biomassa. A amostra 01 é composta por 100 % de carvão mineral e da amostra 01 até a 06 aumenta-se gradativamente a quantidade de biomassa até alcançar 100 % de biomassa na amostra 06.

#### 5.1.2 Teor de Umidade

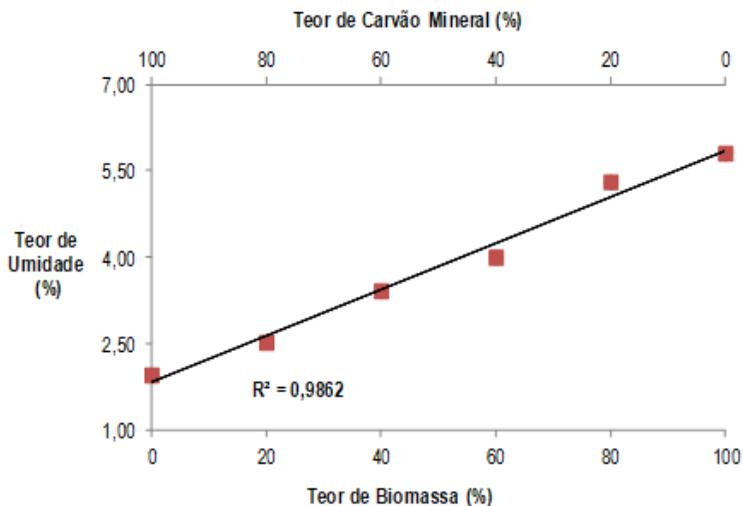
Na tabela 5 podem ser visualizados os teores médios de umidade obtidos nas amostras de estudo e na figura 18 verifica-se a correlação entre as composições e os valores obtidos de umidade.

Tabela 5 - Teores de umidade nas composições

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Umidade (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>01</b>	1,96	± 0,18
<b>02</b>	2,53	± 0,07
<b>03</b>	3,42	± 0,36
<b>04</b>	4,00	± 0,29
<b>05</b>	5,31	± 0,06
<b>06</b>	5,81	± 0,07

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de umidade obtidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando primeiramente a tabela 5, percebe-se que o carvão mineral apresenta um teor de umidade menor que a biomassa e que os dois materiais utilizados no estudo apresentam baixo teor de umidade. A água associada ao material utilizado para gaseificação contribui para a liberação do gás de hidrogênio presente na molécula de água, juntamente com o hidrogênio liberado das estruturas dos materiais através das reações de gaseificação.

Além disso, percebe-se ao verificar-se a figura 18 que o teor de umidade aumenta de forma praticamente proporcional a adição de biomassa, pois foi obtida uma correlação linear  $R^2$  próximo a 1,0.

### 5.1.3 Teor de Material Volátil

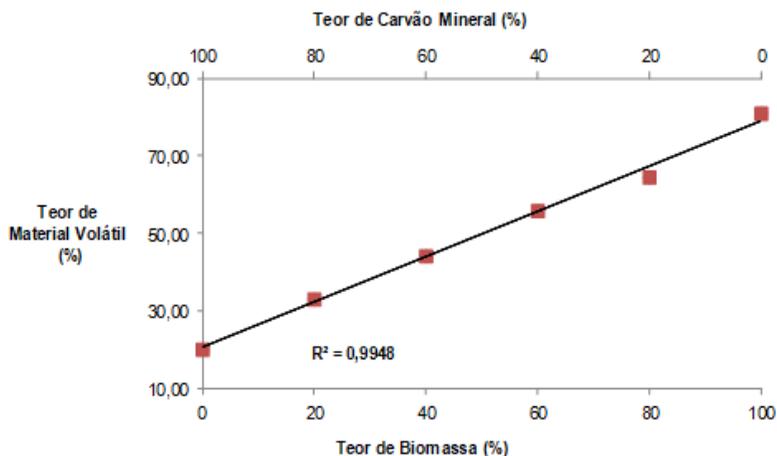
Os teores médios de material volátil encontrado nas composições podem ser verificados na tabela 6 e no figura 19 é apresentada a correlação entre as composições e os valores médios obtidos de material volátil.

Tabela 6 - Teores médios de material volátil nas composições

Amostras	Teor de Material Volátil (%)	Desvio Padrão
01	20,14	± 0,25
02	33,13	± 0,34
03	44,26	± 0,59
04	55,88	± 0,68
05	64,58	± 0,86
06	81,03	± 0,50

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de materiais voláteis obtidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verificando-se os resultados obtidos na tabela 6, observa-se que o carvão mineral apresenta menor teor de matéria volátil quando comparado a biomassa. Essa quantidade maior de gás na biomassa pode estar associada a maior presença de elementos gasosos como o hidrogênio e oxigênio na sua estrutura.

Também pode ser visualizado na figura 19 o aumento praticamente proporcional do teor de matéria volátil com a adição de biomassa, apresentando uma correlação linear  $R^2$  próximo a 1,0.

### 5.1.4 Teor de cinzas

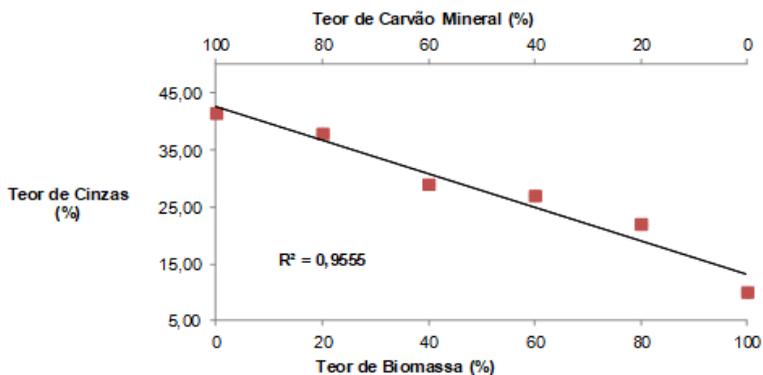
Os teores médios de cinzas são apresentados na tabela 7 e na figura 20 verifica-se a correlação entre as composições e os valores médios obtidos de cinzas.

Tabela 7 - Teores médios de cinzas nas composições

Amostras	Teor de Cinzas (%)	Desvio Padrão
<b>01</b>	41,57	± 0,69
<b>02</b>	37,97	± 0,75
<b>03</b>	29,06	± 0,80
<b>04</b>	27,06	± 0,89
<b>05</b>	22,06	± 0,90
<b>06</b>	10,12	± 0,37

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de cinzas obtidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

O carvão mineral apresenta aproximadamente 4 vezes mais cinzas do que a biomassa. Provavelmente, essa diferença ocorre primeiramente porque o carvão apresenta uma matriz geológica e a

biomassa uma matriz orgânica, isto é, o carvão apresenta maior quantidade de sílica, óxidos metálicos e materiais que necessitam de uma temperatura extremamente elevada para serem degradados. Já a biomassa apresenta teor de material volátil elevado, ou seja, apresenta elementos que são liberados mais facilmente em temperaturas elevadas, restando menos quantidade de cinzas.

Além disso, ao observar-se a figura 20, foi constatado boa relação de proporção entre o teor de cinzas e as composições de carvão e biomassa.

A principal função da biomassa na mistura é aumentar consideravelmente a quantidade de material volátil presente no meio reacional, pois os gases associados a matéria volátil são fundamentais para que a reação de gaseificação ocorra de forma mais eficiente tanto na geração dos gases de síntese quanto na diminuição de resíduos sólidos gerados no processo, tendo em vista que esses resíduos podem colaborar com a deterioração dos equipamentos utilizados no processo de gaseificação.

### 5.1.5 Teor de Perda ao fogo

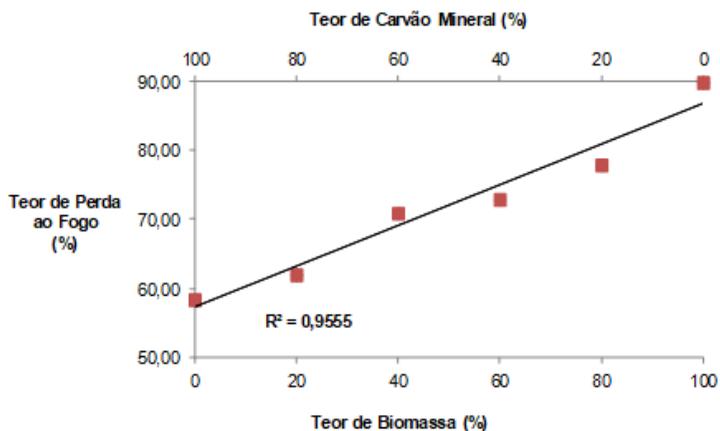
Os teores médios de perda ao fogo são apresentados na tabela 8 e na figura 21 pode ser visualizada a correlação entre as composições e os valores médios obtidos de perda ao fogo.

Tabela 8 - Teores médios de perda ao fogo nas composições

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Perda ao Fogo (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>01</b>	58,43	± 0,69
<b>02</b>	62,03	± 0,75
<b>03</b>	70,94	± 0,80
<b>04</b>	72,94	± 0,89
<b>05</b>	77,94	± 0,90
<b>06</b>	89,88	± 0,37

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de perda ao fogo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de perda ao fogo é determinado considerando que na combustão ocorre a oxidação do material carbonáceo, ou seja, ocorre a liberação do material oxidado na forma gasosa junto com outros gases, restando apenas as cinzas do material, que na sua maioria é formada por sílica e óxidos metálicos. Sendo assim, a perda ao fogo está diretamente relacionada ao teor de cinzas e por isso apresentaram a mesma correlação quando relacionadas as composições de carvão e biomassa utilizadas neste estudo.

### 5.1.5 Teor de Carbono fixo

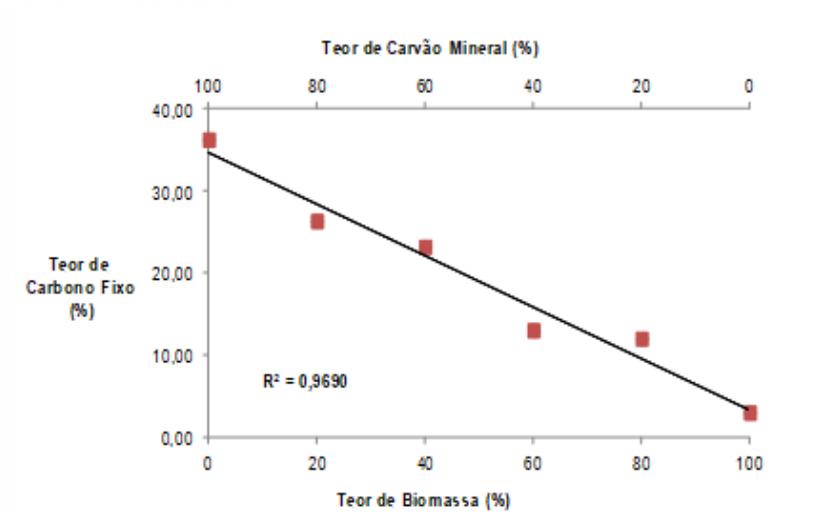
Os teores médios de carbono fixo são apresentados na tabela 9 e na figura 22 pode ser verificada a correlação entre as composições e os valores médios obtidos de carbono fixo.

Tabela 9 - Teores médios de carbono fixo nas composições

Amostras	Teor de Carbono Fixo (%)	Desvio Padrão
01	36,33	± 0,19
02	26,38	± 1,19
03	23,26	± 0,30
04	13,06	± 0,63
05	12,04	± 0,18
06	3,03	± 0,03

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores de carbono fixo



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando-se os resultados obtidos para o carbono fixo, verifica-se que o carvão mineral apresenta maior quantidade de carbono fixo quando comparado a biomassa. A medida que se aumenta a quantidade de biomassa e diminui a de carvão mineral o teor de carbono fixo diminui com certa tendência linear como pode ser visualizado na figura 22.

O carbono fixo é fundamental no processo de gaseificação, pois logo após a pirólise, uma fração gasosa contendo Oxigênio, Hidrogênio e vapor d'água reagem com o carbono fixo presente no meio reacional formando diversos compostos, inclusive o Monóxido de carbono, Hidrogênio, Metano, Dióxido de Carbono, etc..

### 5.1.6 Teor de Óxidos metálicos

Os teores dos óxidos metálicos podem ser visualizados na tabela 10.

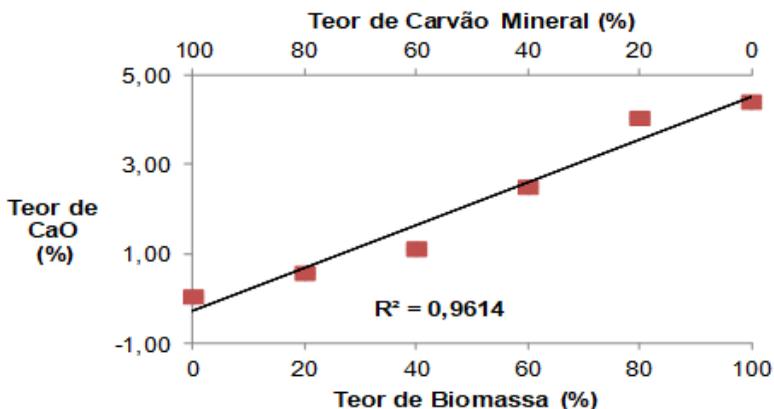
Tabela 10 - Concentração de óxidos metálicos nas composições

Concentração de Óxidos Metálicos (%)								
Amostras	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	ZnO	CuO
01	0,06	3,21	2,03	0,47	1,04	0,03	0,083	0,00424
02	0,59	2,78	1,44	0,34	0,85	0,17	0,072	0,00388
03	1,13	1,58	1,12	0,26	0,59	0,30	0,056	0,00320
04	2,51	1,10	0,91	0,17	0,51	0,53	0,053	0,00290
05	4,05	0,80	0,64	0,12	0,33	1,08	0,045	0,00271
06	4,41	0,17	0,12	0,07	0,06	1,70	0,030	0,00215

Fonte: Elaborada pelo autor.

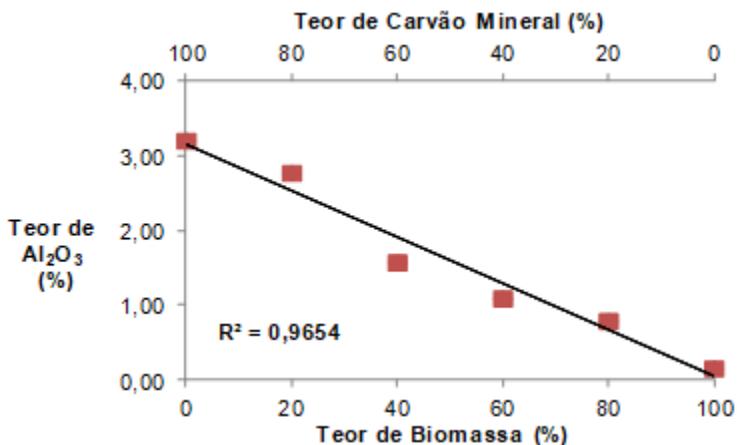
Na sequência serão apresentadas as correlações entre as composições e os valores dos óxidos metálicos obtidos no estudo.

Figura 23 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Cálcio (CaO).



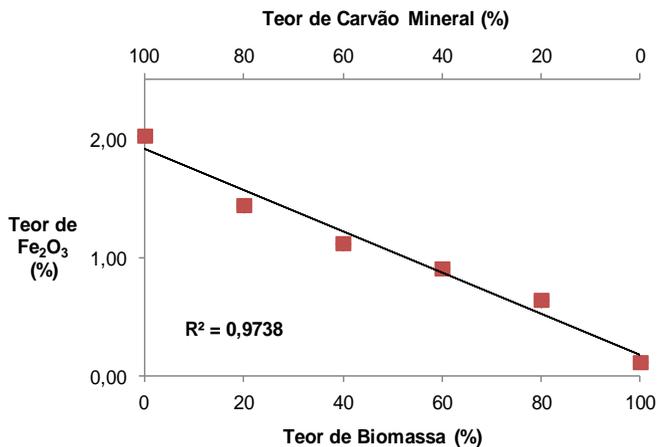
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24. Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ )



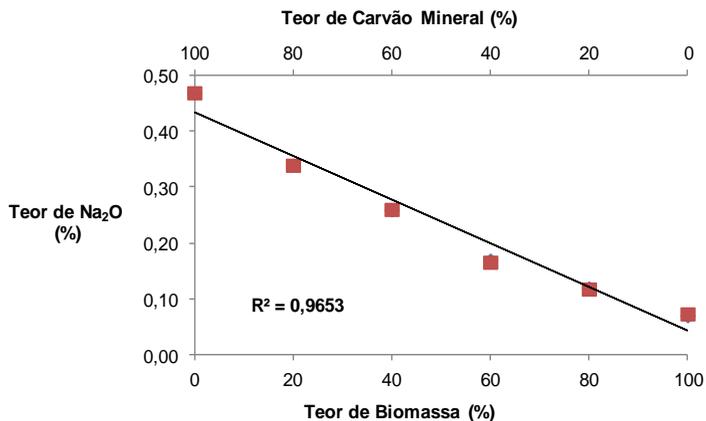
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



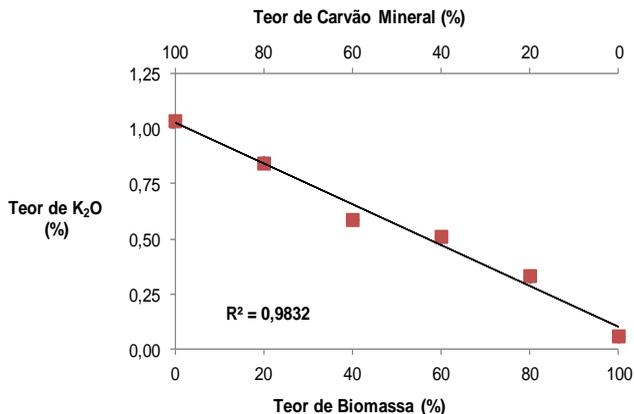
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )



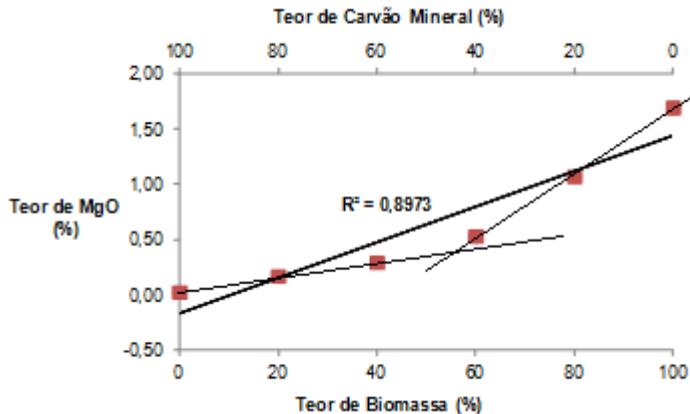
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Potássio ( $K_2O$ )



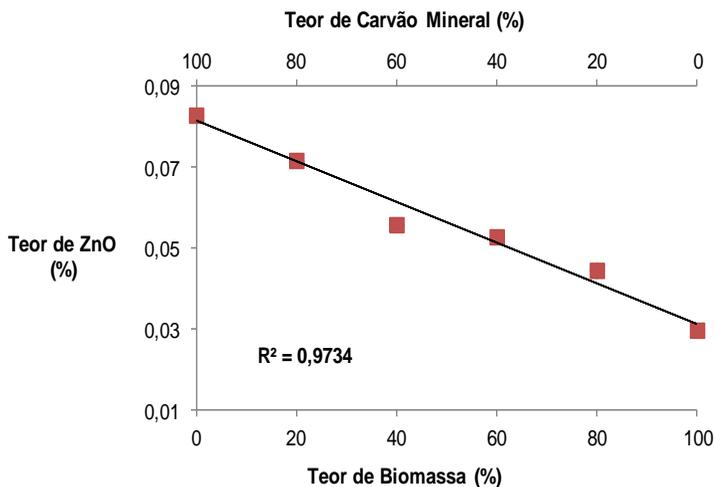
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Magnésio ( $MgO$ )



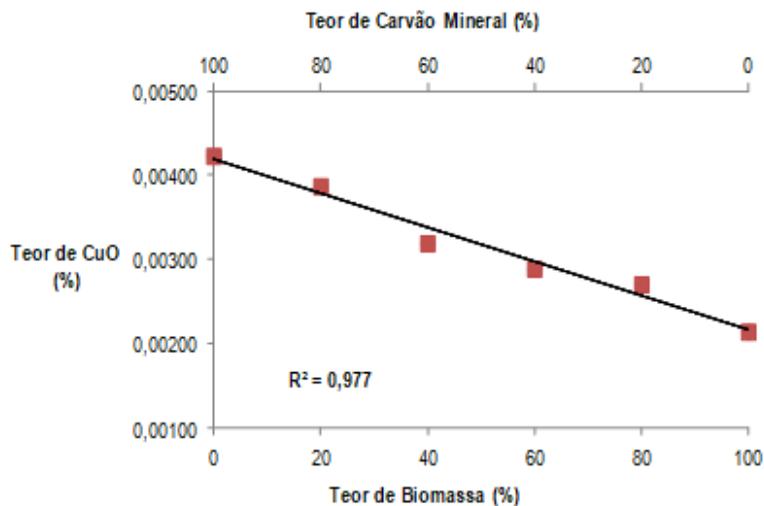
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Zinco (ZnO)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Correlação entre as composições de carvão e biomassa com os teores Óxido de Cobre (CuO)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser observado nas figuras 23 e 28 que a biomassa apresenta teores de óxido de Cálcio e Magnésio mais elevados que o carvão mineral. Sendo assim, a medida que a biomassa é adicionada ao carvão verifica-se um aumento, com tendência linear, do Óxido de Cálcio nas amostras.

No entanto, ao verificar-se a figura 28, percebe-se que óxido de magnésio apresenta tendência de linearidade em duas faixas de composições diferentes. A primeira faixa linear pode ser visualizada entre amostras 01, 02 e 03 com baixa inclinação, provavelmente devido a alta quantidade de carvão e baixa quantidade de biomassa. A segunda faixa pode ser verificada entre as amostras 04, 05 e 06 com uma inclinação mais acentuada, provavelmente devido ao fato de o teor de óxido de magnésio se apresentar significativamente mais alto na biomassa.

Para os demais óxidos analisados ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $ZnO$  e  $CuO$ ) foi verificado que o carvão mineral apresenta maiores quantidades desses metais em sua composição quando comparado a biomassa. Contudo, ao misturar-se biomassa ao carvão percebe-se uma diminuição, com tendência linear, dos teores desses óxidos metálicos.

## 5.1 MONTAGEM DO SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO

Durante a montagem do sistema de gaseificação, sugeriram diversos problemas associados ao tipo de material utilizado na construção do reator, conexões, tubulações, medidor de temperatura, etc., pois o processo ocorre em temperaturas elevadas.

Além disso, problemas associados a vazamentos também dificultaram bastante o desenvolvimento do trabalho.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE AMOSTRAGEM DO GÁS GERADO

Para a determinação do tempo no qual as amostras de gases seriam coletadas, foi realizada uma estimativa do tempo de consumo do carbono contido na amostra gaseificada.

O vazão de ar utilizada é de 2 L/min, convertendo para vazão molar:

$$\text{Vazão Molar de Ar} = \frac{2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}{24,436 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,081 \frac{\text{mols Ar}}{\text{min}} \quad (13)$$

Considerando-se que o ar é composto 21 % de Oxigênio e 79 % nitrogênio ambas frações molares, pode-se calcular o vazão molar de oxigênio multiplicando-se a vazão molar de ar pela fração molar de oxigênio.

$$\begin{aligned} \text{Vazão Molar de } O_2 &= 0,081 \frac{\text{mols}}{\text{min}} \cdot 0,21 \\ &= 0,02 \frac{\text{mols de } O_2}{\text{min}} \end{aligned} \quad (14)$$

O teor de carbono fixo do carvão mineral é de 36,33 % (m/m) e foram utilizados 100 g de amostra para a gaseificação. Sendo assim, o total de carbono fixo disponível equivale a 36,33 g ou 3,02 mols.

Foi utilizada a seguinte reação para expressar o consumo de carbono:



Foi considerado que na medida em que o oxigênio é adicionado ao reator ele reage com o carbono presente de forma instantânea, já que se trata de uma reação extremamente rápida. Com isso, pode-se determinar o tempo máximo aproximado para o consumo do carbono e por consequência, o fim da reação de gaseificação.

$$\text{Tempo de consumo do Carbono} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de carbono na amostra de Carvão}}{\frac{\text{Vazão Molar de Oxigênio}}{\text{Estequiometria da reação}}} \quad (16)$$

$$\text{Tempo de consumo do Carbono} = \frac{3,02 \text{ mols}}{\frac{0,02 \text{ mols} \cdot \text{min}^{-1}}{0,5}} = 75,5 \text{ min} \quad (17)$$

A biomassa apresenta 3,03 % (m/m) de Carbono Fixo aproximadamente 12 vezes menos que o carvão mineral. Sendo assim, o tempo de consumo do carbono da biomassa é equivalente a 6,30 min.

De acordo com o cálculo apresentado acima, foi estipulado um tempo de 10 min a partir do momento que o ar é adicionado ao reator, pois mesmo no caso do carbono fixo presente na biomassa ser consumido em 6,3 min, ainda pode ocorrer geração de gases a partir reforma do carbono presente no meio gaseificante.

### 5.3 CONVERSÃO DO CARBONO NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

A conversão do carbono pode ser definida como:

$$X = 1 - \frac{m}{m_o} \quad (18)$$

Onde,

$m_o$  = massa inicial de carbono

$m$  = massa de carbono após 10 min a partir da abertura do fluxo de ar.

Após a coleta dos gases, o fluxo de ar foi desligado e o reator foi resfriado. Em seguida, o material que restou da reação foi colocado em uma placa de Petri, previamente seca e pesada. Na sequência, a placa foi armazenada em um dessecador para posterior pesagem e determinação da conversão do carbono presente na amostra.

Na tabela 11 pode ser verificada a conversão do carbono para cada composição de carvão e biomassa.

Tabela 11 - Conversão do carbono presente nas composições

<b>Amostras</b>	<b>Massa inicial de Amostra (g)</b>	<b>Massa inicial de Carbono Fixo (g)</b>	<b>Massa de amostra após 10 min (g)</b>	<b>Massa de Carbono Fixo após 10 min (g)</b>	<b>Conversão (%)</b>
<b>01</b>	100,2132	36,4042	72,1130	26,1998	28,03
<b>02</b>	100,4643	26,4840	67,3112	17,7557	32,96
<b>03</b>	100,1654	23,2877	69,2150	16,1025	30,85
<b>04</b>	100,1795	13,1255	63,3478	8,2733	36,97
<b>05</b>	100,8473	8,1091	58,2110	4,6829	42,25
<b>06</b>	100,2356	3,0380	48,2178	1,4619	51,88

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode ser visualizado na tabela 11, que as amostras 01, 02 e 03 apresentaram valores baixos e semelhantes de conversão do carbono, possivelmente devido ao fato de nessas amostras o valor de material volátil presente no meio gaseificante seja baixo ou a cinética da reação de consumo do carbono seja mais lenta para amostras de carvão.

No entanto, o mais importante ao se avaliar os dados de conversão obtidos, é o fato de que em 10 minutos todas as amostras reagiram apresentando conversão diferente de zero e também nenhuma amostra apresentou conversão de 100% confirmando que a reação continuaria caso não fosse interrompida.

### 5.3 ANÁLISE DOS GASES DE SÍNTESE (H<sub>2</sub> e CO)

Nessa etapa foram realizadas as análises dos gases Hidrogênio e Monóxido de Carbono. A análise foi realizada tendo como base o sinal analítico (Área do pico) gerado na corrida cromatográfica, ou seja, o resultado obtido não foi expresso na forma de concentração de analito. Isso ocorreu devido a dificuldade de se gerar uma amostra padrão com massa e volume definido dos gases de estudo para a determinação da curva analítica.

No entanto, mesmo sem a concentração exata dos analitos em questão, as análises dos sinais associados à área se apresentam como uma boa alternativa, pois foram avaliadas a variação desses sinais nas 6 amostras coletadas em mesmas condições de experimento, ou seja, todos os parâmetros utilizados no processo de gaseificação foram reproduzidos em todas as amostras estudadas.

Sendo assim, considera-se que toda a alteração de sinal analítico obtido nas análises está relacionado a variação da concentração dos analitos nas amostras.

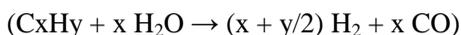
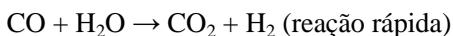
Na tabela 12 podem ser verificados os valores de sinais obtidos nas análises dos gases Hidrogênio e Monóxido de Carbono nas 6 amostras coletadas.

Tabela 12 - Sinais analíticos obtidos das análises do Gás de Síntese (H<sub>2</sub> e CO)

<b>Amostra</b>	<b>H<sub>2</sub> (Sinal Analítico)</b>	<b>CO (Sinal Analítico)</b>	<b>Fator (H<sub>2</sub>/CO)</b>
<b>01</b>	27520,02	43241,15	0,64
<b>02</b>	31321,08	34234,03	0,91
<b>03</b>	35121,22	25380,27	1,38
<b>04</b>	38810,11	15793,08	2,46
<b>05</b>	44889,26	12820,01	3,50
<b>06</b>	51645,01	10731,05	4,81

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analizando os valores dos sinais analíticos obtidos para Hidrogênio, percebe-se que ocorre uma elevação na quantidade de hidrogênio gerado na medida em que o teor de biomassa na mistura aumenta. Essa variação pode estar relacionada ao aumento da quantidade de material volátil e umidade com a adição de biomassa na mistura. Além disso, foi observado que a concentração de CaO e MgO também aumentam na medida em que o teor de biomassa na mistura aumenta. Esses dois metais apresentam atividades catalíticas relacionadas a transferência de Oxigênio na reação de gaseificação e podem ter colaborado para o aumento da quantidade de Hidrogênio, pois:



Verificando-se os valores dos sinais analíticos obtidos para Monóxido de Carbono (CO), percebe-se que ocorre uma diminuição na quantidade de (CO) gerado na medida em que o teor de biomassa na mistura aumenta. Essa variação pode estar relacionada a uma redução do teor de carbono devido a reação com a água e outros componentes do meio gaseificante.

Ainda de acordo com a tabela 12, pode-se visualizar que o fator (H<sub>2</sub>/CO) aumenta com a elevação do teor de biomassa. Isso ocorre devido ao aumento da quantidade de Hidrogênio e redução da quantidade de Monóxido de carbono. No entanto, para o uso do gás de síntese visando a síntese de Fischer-Tropsch a relação (H<sub>2</sub>/CO) deve ser

2 ou estar estabelecida entre 1 e 2. Sendo assim, com base na literatura, verifica-se que a amostra 2 (80% carvão e 20% biomassa) e principalmente a amostra 3 (60% carvão 40% biomassa) apresentam potencial para ser utilizada no processo de Fischer Tropsch.



## 6 CONCLUSÃO

Este estudo avaliou o processo de co-gaseificação de carvão mineral e biomassa através das análises de caracterização físico-química das composições e da obtenção de Gás de Síntese, verificando-se a potencialidade de aplicação no processo de Fischer Tropsch.

Após as análises de caracterização físico-química das composições, foi verificada boa correlação entre os parâmetros selecionados e as composições de carvão e biomassa.

Observou-se que o teor de umidade, material volátil, perda ao fogo, óxido de cálcio e magnésio aumentaram proporcionalmente com a adição de biomassa e os teores de cinzas, carbono fixo, óxido de alumínio, ferro, sódio, potássio, zinco e cobre apresentaram comportamento inverso.

Ao avaliar-se o gás de síntese gerado a partir do sistema de gaseificação montado, foi observado que a quantidade de hidrogênio formada aumenta com a adição de biomassa ao carvão mineral. No entanto, verificou-se que a quantidade de monóxido de carbono gerada diminuiu.

Por fim, foi verificado que a amostra 2 (80% carvão e 20% biomassa) e principalmente a amostra 3 (60% carvão 40% biomassa) apresentaram potencial para serem utilizadas no processo de Fischer Tropsch, considerando as informações obtidas na literatura.

Enfim, embora o sistema de gaseificação utilizado possa ser aprimorado, foram obtidos resultados significativos que contribuem para o desenvolvimento da técnica de co-gaseificação de materiais visando a obtenção de gás de síntese.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora a tecnologia de gaseificação seja amplamente conhecida, a realização de estudos visando a otimização do processo sempre serão relevantes. Tendo em vista que a gaseificação pode ser estudada tanto em termos energéticos quanto em termos de síntese de diversos compostos químicos.

Dessa forma, sugerem-se os seguintes itens:

- Acoplar sistema de aquecimento ao reator;
- Avaliar a geração de Alcatrão no processo de gaseificação das composições de carvão e biomassa;
- Ajustar sistema de captação do gás gerado visando a coleta e análise em linha com o Cromatógrafo Gasoso;
- Estudar e desenvolver modelo cinético do processo de co-gaseificação do carvão mineral e Biomassa;
- Avaliar os benefícios econômicos e ambientais gerados a partir da co-gaseificação de carvão mineral e biomassa.
- Desenvolver estudos relacionados ao processo de Fischer Tropsch aplicado ao gás proveniente da co-gaseificação de carvão mineral e biomassa, buscando a obtenção de compostos químicos relevantes.



## REFERÊNCIAS

ACR – ASSOCIAÇÃO CATARINENSE DE EMPRESAS FLORESTAIS. Espécies exóticas plantadas em Santa Catarina. Disponível em: <[http://cmq.esalq.usp.br/wiki/lib/exe/fetch.php?media=publico:syllabvs:lcf1581:especies\\_exoticas\\_em\\_santa\\_catarina.pdf](http://cmq.esalq.usp.br/wiki/lib/exe/fetch.php?media=publico:syllabvs:lcf1581:especies_exoticas_em_santa_catarina.pdf)>. Acessado em: 20 de novembro de 2015.

ADAD, Jesus Miguel Tajra. **Controle químico de qualidade**. Editora Guanabara dois S.A. Rio de Janeiro, 1982.

ANDRADE, C.R. **Espectroscopia no infravermelho próximo para prever propriedades da madeira e do carvão vegetal de plantio clonal de *Eucalyptus* sp.** Dissertação (Mestrado em Ciência da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 121f. 2009.

ANDRADE, E. N. **O Eucalipto**, Jundiaí, 2.ed., Cia. Paulista de Estradas de Ferro, 667 p., 1961.

BHATTACHARYA, S. C.; SIDDIQUE, A. H.; Md., PHAM, H. L. A study on wood gasification for low-tar gas production. *Energy*, 24, p. 285-296, 1999.

BREault, R. W. Gasification Process Old and New: A basic review of the major technology; *Energies* 2010, 3, 216-240, Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1073/3/2/216>>. Acesso em: 15 maio 2015.

CANO, T.M. **Carvão mineral**: DNPM, 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 25 março. 2011.

CAO Y.et al. Synthesis Gas Production with an Adjustable H<sub>2</sub>/CO Ratio through the Coal Gasification Process: Effects of Coal Ranks And Methane Addition. *Energy & Fuels*, v. 22, p.1720-1730, 2008.

CARBONÍFERA METROPOLITANA S.A. **Reservas Minerais**. Disponível em: <<http://www.carboniferametropolitana.com.br/mineracao/reservas>>. Acesso em: 10 maio de 2016.

CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. **Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na região Norte.** Convênio FINEP/CETERNERG 23.01.0695.00. Estado da Arte da Gaseificação. São Paulo. 2002.

CIFERNO, J. P. MARANO, J. J. **Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production.** In: U. S. Department of Energy/National Energy Technology Laboratory. 2002.

DALAI, A.K.; DAVIS, B.H. **Fischer Tropsch synthesis: a review of water effects on performances of unsupported Co catalysis.** Applied Catalysis A General, v. 348, p. 1-15, 2008.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Zoneamento da cultura do Eucalyptus Grandis para o Estado de Santa Catarina.** Disponível em: <<https://www.macroprograma1.cnptia.embrapa.br/finep/me-tas-fisicas/meta-fisica-6/mapas/01%20-%20image.jpeg/view>>. Acesso em 20 de nov. de 2015.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: guia de orientação para governos municipais de Minas Gerais.** Fundação Estadual do Meio Ambiente. 163p. Belo Horizonte: FEAM, 2012.

FREDERICO, P.G.U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 75p. 2009.

GEROSA, T. M.. **Desenvolvimento E Aplicação De Ferramenta Metodológica Aplicável À Identificação De Rotas Insumo-Processo-Produto Para A Produção De Combustíveis E Derivados Sintéticos.** Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em energia ep-fea-iee-if. USP. São Paulo, 2012.

HERNÁNDEZ, J. J., ARANDA-ALMANSA, G. AND SERRANO, C.. Co-gasification of biomass wastes and coal-coke blends in an entrained flow gasifier: An experimental study. **Energ. Fuel**, 24(4), p. 2479- 2488 (2010).

HIGMAN, C.; BURGT, M. D. **Gasification**, second Edition. Estados Unidos: Elsevier. 2008.

KLASS, D. L., **Biomass for renewable energy, fuels and chemicals**. Estados Unidos: Elsevier, 1º edição, 651 páginas, 1998.

LIMA, W.P. **Impacto ambiental do Eucalipto**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 302 p. 1993.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*, 83, Issue 1, p. 55-63, 2002.

MENDES, X. G. K.. **Estudos da reatividade de coques de carvões catarinenses através da gaseificação com CO<sub>2</sub>. Dissertação de mestrado, 1995.**

NOGUEIRA, M.F. M; RENDEIRO, G. Caracterização Energética da Biomassa Vegetal.

BARRETO, E. J. F. (Coord). **Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia. p. 52-63. 2008.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. *Glossary of Statistical Terms*. 2007.

PINHEIRO, P.C.C.; FIGUEIREDO, F.J.; SEYE, O. Influência da temperatura e a taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Biomassa e Energia**, v.2, n.2, p. 159-168, 2005.

QUITETE P. B. C.; SOUZA M. V. M. M.. Remoção do alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 4, 689-698, 2014.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. **Gasification Technologies. A Primer for Engineers and Scientists**. Taylor & Francis Group, LLC. 2005.

RODRIGUES R.; MUNIZ A. R.; MARCILIO N. R..Evaluation Of Biomass And Coal Co–Gasification Of Brazilian Feedstock Using A Chemical Equilibrium Model. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Vol. 33, No. 02, pp. 401 - 414, April - June, 2016.

RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R.; MARCILIO, N. R.. Evaluation of biomass and coal co–gasification of brazilian feedstock using a chemical equilibrium model. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Vol. 33, No. 02, pp. 401 - 414, April – June, 2016.

SANTOS, D.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. **Materiais e Energia: Conversão Termoquímica de Combustíveis**. In: Corrosão e Proteção de Materiais, vol 29, no. 03. Lisboa, Portugal. 2010.

SILVA, P. R. N.;\* Gonçalves, G. R.; Freitas, J. C. C. Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos. Rev. **Virtual Quim.**, 2016, 8 (5), 1262-1276. Data de publicação na Web: 8 de agosto de 2016.

SJÖSTRÖM, K., CHEN, G., YU, Q., BRAGE, C. AND ROSÉN, C., Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: Synergies in the thermochemical process. **Fuel**, 78(10), p. 1189-1194 (1999).

SONG, Y., FENG, J., JI, M., DING, T., QIN, Y. AND LI, W.. Impact of biomass on energy and element utilization efficiency during co-gasification with coal. **Fuel**. Process. Technol., 115, p. 42-49 (2013).

STEYNBERG, A.; DRY, M. **Fischer-Tropsch Technology**, Amsterdam: Elsevier, vol.152, 2004.

STURION, J. A.; BELLOTE, A. F. J. Implantação de povoamentos florestais com espécies de rápido crescimento. In: GALVÃO, A. P. M. **Reflorestamento de propriedades rurais para fins produtivos e ambientais**. Embrapa Florestas, p. 209 – 219. 2000.

VAN DYK, J. C.; KEYSER, M. J.; COERTZEN, M. Syngas production from South African coal sources using Sasol Lurgi gasifiers.

**International Journal of Coal Geology**, v. 65, p.243-253, 2006.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K. e VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, 89 (5), 913-933, 2010.

WARNECKE, R. **Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier**, **Biomass and Bioenergy**, vol. 18, p. 489-497, 2000.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, vol. 48, p. 189-297, 1996.

WENSEL, B. M., **Tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista: estudo da gaseificação, tratamento dos gases e tratamento das cinzas**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, 2013.

WILLIAMS, A. et al. Combustion and gasification of coal. Nova York: **Taylor & Grancis**, 2000. 263 p.

XU, Q., PANG, S. AND LEVI, T.. Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 1: Experimental investigation, **Chem. Eng. Sci.**, 66(10), p. 2141-2148 (2011).