

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 63

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química

Cidade Universitária- Recife – PE

CEP. 50640-901

Telefax: +55-81- 21267289



TESE DE DOUTORADO

**Avaliação da capacidade adsortiva da cinza do bagaço de
cana-de-açúcar para remoção de H₂S oriundo da
gaseificação de biomassas**

Aluna: Sibéria Caroline Gomes de Moraes

**Orientadores: Prof^a. Dr^a Celmy M^a B. de Menezes Barbosa
Prof^a. Dr^a Valdinete Lins da Silva**

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva

Recife/ PE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIBÉRIA CAROLINE GOMES DE MORAES

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR PARA REMOÇÃO DE H₂S ORIUNDO DA GASEIFICAÇÃO DE
BIOMASSAS**

RECIFE
2017

SIBÉRIA CAROLINE GOMES DE MORAES

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR PARA REMOÇÃO DE H₂S ORIUNDO DA GASEIFICAÇÃO DE
BIOMASSAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Biocombustíveis.

Linha de pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Prof^a Dr^a. Valdinete Lins da Silva

Co-orientador: Prof. Dr^o. Sérgio Peres Ramos da Silva

RECIFE
2017

M827a Moraes, Sibéria Caroline Gomes de.
Avaliação da capacidade adsortiva da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para remoção de h₂s oriundo da gaseificação de biomassas / Sibéria Caroline Gomes de Moraes . – 2017.
180 f. il., gráfs., tabs.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Prof.^a Dr.^a Valdinete Lins da Silva.

Coorientador: Sérgio Peres Ramos da Silva.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências e Apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Energia renovável 3. Modelos cinéticos. 4. Processos XTL. I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). II. Silva, Valdinete Lins da (Orientadora). III. Silva, Sérgio Peres Ramos da (Coorientador). IV. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2017/239

SIBÉRIA CAROLINE GOMES DE MORAES

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR PARA REMOÇÃO DE H₂S ORIUNDO DA GASEIFICAÇÃO DE
BIOMASSAS**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Biocombustíveis
Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Aprovado em: 07/junho/2017

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva (Coorientador acadêmico)
Universidade de Pernambuco

Prof^o. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria Wilma Nunes Carvalho (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT **Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e** **Biocombustíveis**

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis



Avaliação da capacidade adsortiva da cinza do bagaço de
cana-de-açúcar para remoção de H₂S oriundo da
gaseificação de biomassas

Sibéria Caroline Gomes de Moraes

TESE DE DOUTORADO

Orientadores

Prof^a Dra. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa

Prof^a Dra. Valdinete Lins da Silva

Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, esse Pai e Amigo incansável, que nunca esquece de seus filhos, pela saúde que sempre me proporcionou e pela fé que sempre me ensinou.

À minha mãe Ivonete e minha tia Eurídice, pelo carinho e confiança que sempre me dedicaram, motivando-me nas decisões tomadas em minha vida profissional e acadêmica.

Aos meus avós: Djanira (*in memoriam*) e Amaro (*in memoriam*) e ao meu primo Felipe (*in memoriam*) pelo amor e amizade que sempre me demonstraram.

Aos meus queridos Amigos Dr. Marco e Vera Galindo e a todos de sua equipe incansável, que sempre me ensinaram como buscar a confiança em Deus e em mim.

Aos meus queridos orientadores, Valdinete, Celmy e Sérgio (UPE), pela lição de vida, pelo carinho, pela amizade e alegria que nos entusiasma e sobretudo pela confiança em mim depositada.

À todos os colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) – Léa Zaidan, Renata Sales, Júlia Barbosa, Ana Bastos, Luciana Pimentel, Angélica Rodrigues, Joan Manuel, Juan Felipe, Daniele Pires, Daniela Carla, Grazi Nascimento, Natália Campos, Brígida Gama, Natália Trindade, Júlio Ferreira e Chesque Cavassano, pela amizade e os momentos de descontração e, principalmente, pelo suporte acadêmico durante todo esse período, sempre a postos a me orientar, de maneira segura e esclarecedora, com paciência e atenção.

Aos queridos amigos do Grupo Espírita Transformação Consciente por me ensinar a lutar.

Aos amigos de outros laboratórios, Elias - DQF (UFPE), CETENE, Adalberto, Shirlene, Humberto, Saulo e etc. POLICOM-UPE, Marília Ramos e Camila Teixeira - TECLIM (UFPE), Wesley - LABSIA(UFAL), pela paciência, dedicação e amizade.

Ao meu querido Professor Frede Carvalho (UFAL) que sempre está a me ajudar e orientar na modelagem da vida química.

À minha querida amiga Léa Zaidan pela amizade de sempre.

À minha amiga Eliza Lima pelas risadas e aprendizados na vida.

À UFPE e a UPE por toda ajuda e pelo apoio de toda a estrutura física que tive para desenvolver esse trabalho.

À todos os Professores do Departamento Engenharia Química (DEQ) – UFPE pelas orientações a mim passadas.

Mas, agradeço a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a crescer, que mesmo nas críticas mais fortes, foram as mais construtivas e me fizeram evoluir na vida.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** – ANP, à **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP e à **PETROBRAS**, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 28**, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Alternativas de energias renováveis para produzir combustível estão em desenvolvimento, e um dos recursos disponíveis é a biomassa que pode substituir os combustíveis fósseis. A utilização de biomassa para a produção de combustíveis mais limpos requer investimento em tecnologia. A gaseificação de biomassas produz gás de síntese, porém, há necessidade de tecnologias de purificação para a retirada do contaminante H₂S (sulfeto de hidrogênio), o composto mais comum que contém enxofre encontrado em combustíveis fósseis e no gás de síntese química. Ele pode levar à poluição ambiental, causar problemas operacionais significativos nas plantas de conversão termoquímica danificando tubos e equipamentos e é conhecido como desativador ou veneno rápido na maioria dos catalisadores de óxido metálico utilizados em indústrias petroquímicas e químicas, ou no controle do CO e NO_x emitidos nos exaustores automotivos. Uma das tecnologias de purificação é a adsorção. A dopagem e caracterização de 6 adsorventes da cinza do bagaço de cana-de-açúcar foram aplicados para esta finalidade, devido a sua elevada área superficial, distribuição de poros e característica porosa. Os adsorventes foram caracterizados por técnicas como difração de raios-X, adsorção/dessorção de N₂ através dos métodos Brunauer, Emmett e Teller e Barrett, Joyner e Halenda, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X, análise granulométrica, pH, umidade, perda por ignição. Também foram caracterizadas as seguintes biomassas: casca de amendoim, casca de uva preta e bagaço de cana-de-açúcar por análises como poder calorífico, análise elementar, imediata e térmica, teor de umidade, análise granulométrica, composição química das fibras, densidade a granel. Os seis adsorventes estudados apresentaram uma boa distribuição de poros, suas isotermas obtiveram característica Tipo IV, de acordo com a IUPAC, que corresponde a materiais mesoporosos de diâmetro entre $2 < dp < 50$ nanômetro, além de apresentarem uma área superficial média. As três biomassas apresentaram em suas características um bom rendimento para geração de calor devido ao alto valor do poder calorífico, ficando entre 14617 kJ.kg⁻¹ a 19155 kJ.kg⁻¹, que significa um bom rendimento do processo termoquímico, bem como uma maior reatividade e produção de gás. Pelos estudos os três melhores adsorventes na adsorção do H₂S, devido a capacidade adsortiva foram selecionados e realizado um estudo cinético a partir dos dados obtidos em sistemas de leito fixo. Nestes estudos foram utilizados quatro modelos: Adams-Bohart, Thomas, Yan e Yoon-Nelson. Modelos utilizados para sistemas de leito fixo e que representam a curva de ruptura. Para este trabalho o melhor modelo para ajustar as curvas experimentais foi escolhido utilizando o coeficiente de determinação ($R^2 > 0,95$) e, como resposta o modelo que mais se ajustou foi o de Yoon-Nelson para os três adsorventes: o adsorvente cinza pura obteve coeficiente de determinação 0,95; o adsorvente do processo hidrotermal obteve coeficiente de determinação de 0,99; e o adsorvente do método sol gel obteve coeficiente de determinação 0,88; verificando que o adsorvente do processo hidrotermal obteve o melhor ajuste. Para os demais adsorventes (MgO +cinza, ZnO+cinza e CuO+cinza) não se ajustaram bem a esse modelo.

Palavras-chave: Energia renovável. Modelos cinéticos. Processos XTL.

ABSTRACT

Alternatives to renewable energy to produce fuel are in development, and one of the resources available is biomass that can replace fossil fuels. The use of biomass for the production of cleaner fuels requires investment in technology. Gasification of biomass produces synthesis gas, however, there is a need for purification technologies for H₂S contaminant removal. Hydrogen sulfide is the most common sulfur-containing compound found in fossil fuels and in chemical synthesis gas. It can lead to environmental pollution, cause significant operational problems in thermochemical conversion plants damaging pipes and equipment and is known as desactivator or quick poison in most metal oxide catalysts used in the petrochemical and chemical industries, or in the control of CO and NO_x emitted in automotive exhaust fans. One of the technologies of purification is the adsorption. The doping and characterization of 6 adsorbents of sugarcane bagasse ash were applied for this purpose, due to their high surface area, pore distribution and porous characteristic. The adsorbents were characterized by techniques such as X-ray diffraction, adsorption / desorption of N₂ through the Brunauer, Emmett and Teller and Barrett, Joyner and Halenda methods, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy with spectroscopy Dispersive energy by X-rays, particle size analysis, pH, humidity, loss by ignition. The following biomasses were also characterized: peanut bark, black peel and sugarcane bagasse by analyzes such as calorific value, elemental, immediate and thermal analysis, moisture content, grain size analysis, chemical composition of the fibers, Bulk The six adsorbents studied showed good pore distribution. Their isotherms obtained a Type IV characteristic, according to IUPAC, which corresponds to mesoporous materials with a diameter of $2 < d_p < 50$ nanometers, in addition to having a medium surface area. The three biomasses presented in their characteristics a good yield for heat generation due to the high value of the calorific value, being between 1417 kJ.kg⁻¹ to 19155 kJ.kg⁻¹, which means a good yield of the thermochemical process, as well as a higher reactivity and gas production. By the studies the three best adsorbents in the adsorption of the H₂S, due to the adsorptive capacity were selected and a kinetic study was carried out from the data obtained in fixed bed systems. In these studies four models were used: Adams-Bohart, Thomas, Yan and Yoon-Nelson. Models used for fixed bed systems that represent the rupture curve. For this work, the best model for adjusting the experimental curves was chosen using the determination coefficient ($R^2 > 0.95$) and, in response, the most fitting model was the one of Yoon-Nelson for the three adsorbents: pure adsorbent Obtained a determination coefficient of 0.95; The adsorbent of the hydrothermal process obtained a determination coefficient of 0.99; And the adsorbent of the sol gel method obtained a determination coefficient of 0.88; Verifying that the adsorbent of the hydrothermal process obtained the best fit. For the other adsorbents (MgO + ash, ZnO + ash and CuO + ash) did not fit well for this model.

Keywords: Renewable energy. Kinetic models. XTL processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01-	Variedade das biomassas produzidas no Brasil	21
Figura 02-	Esquema das etapas do processo XTL	22
Figura 03-	Utilização da biomassa como investimento de fonte de energia renovável no Brasil	24
Figura 04-	Esquema do processo de produção em 4 estágios do gás de síntese ou H ₂ provenientes de gaseificação de biomassa	26
Figura 05-	Componentes da biomassa vegetal	30
Figura 06-	Representação das estruturas das três componentes da parede celular da biomassa	32
Figura 07-	Cinética da pirólise da biomassa	38
Figura 08-	Rotas para produção de combustíveis a partir de biomassa	40
Figura 09-	Fluxograma do processo de Fischer-Tropsch	42
Figura 10-	Processos de transformação de biomassa em biocombustível	43
Figura 11-	Matriz energética do Brasil, um comparativo entre os anos 2010 e 2020	45
Figura 12-	Isotermas proposta por Brunauer	50
Figura 13-	Isotermas segundo IUPAC	50
Figura 14-	Casca do amendoim preparada para caracterização	70
Figura 15-	Casca da uva preparada para caracterização	70
Figura 16-	Bagaço de cana preparado para caracterização	70
Figura 17-	Fluxograma geral do processo	83
Figura 18-	Montagem da etapa da adsorção	84
Figura 19-	Montagem experimental da coluna de adsorção	84
Figura 20-	Vista frontal do mini gaseificador laboratorial	86
Figura 21-	Vista oposta do mini gaseificador laboratorial	86
Figura 22-	Mini gaseificador acoplado a coluna de adsorção	90
Figura 23-	Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do adsorvente da cinza pura	91
Figura 24-	Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do adsorvente do MgO + cinza.....	92

Figura 25-	Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do adsorvente do cinza tratada 1.....	92
Figura 26-	Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do adsorvente do cinza tratada 2	93
Figura 27-	Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do adsorvente do ZnO + cinza.....	93
Figura 28-	Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do adsorvente do método CuO + cinza.....	94
Figura 29-	Difratograma de raios-x do adsorvente da cinza pura	97
Figura 30-	Difratograma de raios-x do adsorvente do MgO + cinza.....	98
Figura 31-	Difratograma de raios-x do adsorvente do cinza tratada 1.....	98
Figura 32-	Difratograma de raios-x do adsorvente do cinza tratada 2	99
Figura 33-	Difratograma de raios-x do adsorvente do método ZnO + cinza.....	99
Figura 34-	Difratograma de raios-x do adsorvente do método CuO + cinza	100
Figura 35-	Espectro infravermelho do adsorvente do método cinza pura	102
Figura 36-	Espectro infravermelho do adsorvente do método MgO + cinza.....	103
Figura 37-	Espectro infravermelho do adsorvente do cinza tratada 1.....	103
Figura 38-	Espectro infravermelho do adsorvente do cinza tratada 2	104
Figura 39-	Espectro infravermelho do adsorvente do método ZnO + cinza.....	104
Figura 40-	Espectro infravermelho do adsorvente do método CuO + cinza.....	105
Figura 41-	Distribuição do tamanho de poros do adsorvente cinza pura	108
Figura 42-	Distribuição do tamanho de poros do adsorvente do método MgO + cinza..	108
Figura 43-	Distribuição do tamanho de poros do adsorvente do cinza tratada 1.....	109
Figura 44-	Distribuição do tamanho de poros do adsorvente do cinza tratada 2.....	109
Figura 45-	Distribuição do tamanho de poros do adsorvente do método ZnO + cinza...	110
Figura 46-	Distribuição do tamanho de poros do adsorvente do método CuO + cinza...	110
Figura 47-	Isotermas de adsorção do adsorvente do cinza pura	111
Figura 48-	Isotermas de adsorção do adsorvente do método MgO + cinza.....	112
Figura 49-	Isotermas de adsorção do adsorvente do cinza tratada 1.....	112
Figura 50-	Isotermas de adsorção do adsorvente do cinza tratada 2.....	113
Figura 51-	Isotermas de adsorção do adsorvente do método ZnO + cinza.....	113
Figura 52-	Isotermas de adsorção do adsorvente do método CuO + cinza.....	114

Figura 53-	Valores do pH dos adsorventes	115
Figura 54-	Valores da umidade dos adsorventes	116
Figura 55-	Valores de perda por ignição dos adsorventes	117
Figura 56-	Teor de umidade das biomassas	118
Figura 57-	Análise granulométrica das biomassas	119
Figura 58-	Densidade a granel das biomassas	120
Figura 59-	Poder calorífico das biomassas	121
Figura 60-	Análise térmica da biomassa casca do amendoim	127
Figura 61-	Análise térmica da biomassa bagaço de cana-de-açúcar	128
Figura 62-	Análise térmica da biomassa casca da uva	128
Figura 63-	Curva de ruptura para adsorção do H ₂ S, com concentração inicial 500 ppm, no adsorvente cinza tratada 1.....	133
Figura 64-	Curva de ruptura para adsorção do H ₂ S, com concentração inicial 500 ppm, no adsorvente cinza pura	134
Figura 65-	Curva de ruptura para adsorção do H ₂ S, com concentração inicial 500 ppm, no adsorvente cinza tratada 2.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 01-	Níveis de impurezas de matérias-primas comuns	28
Tabela 02-	Aplicações típicas de gás de síntese e requisitos de limpeza	29
Tabela 03-	Relação entre as composições elementar e imediata de biomassas	35
Tabela 04-	Composição química e poder calorífico de algumas biomassas	36
Tabela 05-	Poder calorífico dos componentes da biomassa vegetal.....	37
Tabela 06-	Óxidos metálicos aplicados como materiais de adsorção	52
Tabela 07-	Composição química de cinzas do bagaço de cana do Brasil e de Cuba ...	55
Tabela 08-	Composição química da cinza de madeira	56
Tabela 09-	Características físico-químicas e normas utilizadas para biomassas	72
Tabela 10-	Dados dos leitos fixo na coluna de adsorção	85
Tabela 11-	Análise Cromatográfica do H ₂ S	85
Tabela 12 -	Preparo dos adsorventes	91
Tabela 13-	Resultados do BET dos adsorventes estudados.....	107
Tabela 14-	Teor de voláteis das biomassas	122
Tabela 15-	Teor de carbono fixo das biomassas	122
Tabela 16-	Teor de cinzas das biomassas	122
Tabela 17-	Composição química elementar das biomassas	124
Tabela 18-	Razões entre as populações dos átomos H/C e O/C das biomassas	125
Tabela 19-	Teor de lignina das biomassas	126
Tabela 20-	Teor de hemicelulose das biomassas	126
Tabela 21-	Teor de celulose das biomassas	126
Tabela 22-	Dados da etapa de gaseificação acoplada a coluna de adsorção	130
Tabela 23-	Parâmetros para os modelos adotados na simulação	131

Tabela 24-	Resultados das cinzas pura, tratada 1 e tratada 2 para os modelos cinéticos Bohart-Adams, Thomas e Yan.....	132
Tabela 25-	Resultados do estudo cinético em coluna de leito fixo do adsorvente cinza tratada 1 para o modelo Yoon-Nelson	134
Tabela 26-	Resultados do estudo cinético em coluna de leito fixo do adsorvente cinza pura para o modelo Yoon-Nelson	134
Tabela 27-	Resultados do estudo cinético em coluna de leito fixo do adsorvente cinza tratada 2 para o modelo Yoon-Nelson	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEE	Gases de efeito estufa
GTL	Gás para líquidos
GN	Gás natural
CTL	Carvão para líquidos
OTL	Óleo extrapesado para líquidos
BTL	Biomassa para líquidos
RTL	Resíduo de vácuo para líquidos
GS	Gás de síntese
UNFCCC	United National Framework Convention on Climate Change
FT	Fischer Tropsh
SMR	Steam methane reforming
CI	Combustão interna
HDS	Hidrodessulfurização
HCC	Hidrocraqueamento
HIDW	Hidroisomerização
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOI	Perda por ignição/perda ao fogo
DRX	Difração de raio x
CB	Cinza do Brasil
CC	Cinza de Cuba
CEASA-PE	Central de Abastecimento e Logística de Pernambuco
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Normas Brasileiras
NM	Norma Mercosul
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
FDN	Fibra em detergente neutro
FDA	Fibra em detergente ácido
EDTA	Etileno diamino tetra acetato
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
MESH	Abertura da peneira
BET	Brunauer – Emmett - Teller
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
BJH	Barrett – Joyner - Halenda
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IV	Infravermelho
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva
OMS	Organização Mundial de Saúde
TGA	Termogravimetria

DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
UVIBRA	União Brasileira de Vitivinicultura
ATR	Atenuação total de reflectância
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
b.t.	Base de trabalho
b.s.	Base seca
ZTM	Zona de transferência de massa
NDC	Contribuições Nacionalmente Determinadas

LISTA DE SÍMBOLOS

C_f	Concentração na saída da coluna	mg.L^{-1}
C_0	Concentração inicial	mg.L^{-1}
C	Concentração do efluente	mg.L^{-1}
t	Tempo	min
N_0	Capacidade de adsorção do leito	mg.L^{-1}
K_{AB}	Constante cinética de Adams-Bohart	$\text{L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$
z	Altura do leito	cm
v	Taxa de fluxo linear	cm.min^{-1}
K_{TH}	Constante cinética de Thomas	$\text{L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$
q_{YN}, q_Y, q_{TH}	Capacidade máxima de adsorção	mg.g^{-1}
m	Massa do adsorvente	g
V_t	Volume do efluente no tempo t	L
Q	Vazão	L.min^{-1}
K_Y	Constante cinética de Yan	$\text{L}^2.\text{min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$
K_{YN}	Constante cinética de Yoon-Nelson	min^{-1}
τ	Tempo necessário para 50% do adsorvato na curva de ruptura	min

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1	BIOMASSA E GÁS DE SÍNTESE	24
2.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA	30
2.2.1	Poder calorífico	33
2.2.2	Teor de umidade	33
2.2.3	Composição química imediata	34
2.2.4	Composição química elementar	34
2.2.5	Teor de cinzas	36
2.2.6	Composição química das fibras	37
2.2.7	Análise granulométrica	38
2.2.8	Densidade a granel	39
2.2.9	Análise térmica	39
2.3	TECNOLOGIA XTL E SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH	39
2.4	GASEIFICAÇÃO	42
2.4.1	Etapas da gaseificação	46
2.5	ADSORÇÃO	48
2.5.1	Tipos de isotermas propostas pela IUPAC atualmente	51
2.5.2	Cinzas de biomassas	53
2.6	ESTUDO CINÉTICO	60
2.6.1	Sistemas para colunas de leito fixo	60
2.6.2	Curvas de ruptura e zona de transferência de massa	61
2.6.3	Modelos matemáticos para colunas de leito fixo	62
2.6.4	Modelos cinéticos para Curvas de ruptura	64
2.6.4.1	<i>Modelo de Adams-Bohart</i>	64
2.6.4.2	<i>Modelo de Thomas</i>	65
2.6.4.3	<i>Modelo de Yan</i>	66
2.6.4.4	<i>Modelo de Yoon-Nelson</i>	67
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	BIOMASSA	69
3.1.1	Coleta	69
3.1.2	Tratamento dos materiais	69
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	72
3.2.1	Biomassas (casca da uva e do amendoim e bagaço de cana de açúcar)	72

3.2.1.1	<i>Análise granulométrica</i>	72
3.2.1.2	<i>Teor de umidade em base seca</i>	73
3.2.1.3	<i>Densidade a granel</i>	74
3.2.1.4	<i>Poder calorífico</i>	74
3.2.1.5	<i>Composição química imediata e análise térmica</i>	75
3.2.1.6	<i>Composição química elementar</i>	75
3.2.1.7	<i>Composição química das fibras</i>	76
3.2.2	Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar	78
3.2.2.1	<i>Análise granulométrica</i>	79
3.2.2.2	<i>Métodos de BET, BJH e Isotermas de adsorção</i>	79
3.2.2.3	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)</i>	79
3.2.2.4	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	80
3.2.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva (MEV-EDS)</i>	81
3.2.2.6	<i>Determinação do pH</i>	81
3.2.2.7	<i>Determinação da umidade</i>	82
3.2.2.8	<i>Determinação da perda por ignição</i>	82
3.3	ETAPAS DO PROCESSO	83
3.3.1	Adsorção do H ₂ S sintético para o desenvolvimento do estudo cinético	83
3.3.2	Gaseificação (testes reacionais)	86
3.3.2.1	<i>Aquisição dos dados e controle de temperatura</i>	87
3.3.2.2	<i>Análise qualitativa e quantitativa do gás gerado</i>	88
3.4	ESTUDO CINÉTICO	90
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1	ADSORVENTES	91
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	91
4.1.2	Difração de raios X	97
4.1.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	102
4.1.4	Análise de caracterização textural dos adsorventes (Brunauer-Emmett-Teller)	107
4.1.5	Análise de distribuição dos poros por Barret-Joyner-Halenda	107
4.1.6	Isotermas de adsorção	111
4.1.7	Medição do pH	115
4.1.8	Análise da umidade	116
4.1.9	Avaliação da perda por ignição	117
4.2	BIOMASSAS	117

4.2.1	Teor de umidade	118
4.2.2	Análise granulométrica	119
4.2.3	Densidade a granel	119
4.2.4	Poder calorífico	120
4.2.5	Composição química imediata	122
4.2.6	Composição química elementar	124
4.2.7	Composição química das fibras	126
4.2.8	Análise térmica	127
4.3	GASEIFICAÇÃO	129
4.4	ESTUDO CINÉTICO	130
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	137
5.1	CONCLUSÕES	137
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
	REFERÊNCIAS	140
	APÊNDICE	157

1. INTRODUÇÃO

A limitada disponibilidade de combustíveis fósseis, associada aos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis oriundos do petróleo, tem incentivado a procura por outros materiais para a geração de energia em todo o mundo (LANZERSTORFER, 2015).

Entre as alternativas de energias renováveis em desenvolvimento para produzir combustível está a energia de biomassa ou bioenergia, um dos recursos promissores para substituir os combustíveis fósseis e reduzir as emissões dos gases de efeito estufa (GEE) (CHEN *et al.*, 2015).

Biomassa, termo utilizado que representa uma série de materiais orgânicos, como os resíduos agrícolas, que podem ser direta ou indiretamente empregados para a geração de combustíveis, como etanol, metanol, biogás, carvão vegetal, óleos, etc., é um recurso de energia imediata e relativamente barato para fornecer a matéria-prima inicial para o desenvolvimento de uma indústria de bioenergia, oferecendo uma forma ambientalmente aceitável de eliminação de resíduos indesejados e muitas vezes poluentes (DERMIBAS, 2011).

A biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, países como a Dinamarca utiliza-a como 80% da principal energia, a elétrica. Países como o Brasil, China, Suécia, Etiópia, Gran-Bretanha e Ilhas Maurício utilizam esta fonte de energia de formas variadas, pois, além de ser uma forma ambientalmente correta tem grande acessibilidade das mesmas (CORSINO, 2017). A utilização de biomassa como um substituto para os combustíveis fósseis, e não apenas para o seqüestro de carbono, permite que desempenhe papéis muito mais amplos para lidar com o efeito estufa (SOUZA-AGUIAR, 2011).

No Brasil, a biomassa de maior interesse e produção é a cana-de-açúcar. A produção foi de 655,16 milhões de toneladas na safra 2014/15 em cerca de 8,95 milhões de hectares, com um incremento estimado de 3,2% em relação a safra anterior (2013/2014), que só não foi maior devido ao impacto hídrico em canaviais de São Paulo (CONAB, 2015).

Na região Norte e Nordeste a cultura de cana-de-açúcar na safra 2014/15 se recuperou de uma forte seca em duas safras 2012/13 e 2013/14 e em função do prognóstico de bom regime climático, teve um acréscimo na produtividade da safra 2014/15 de 2,2%, além de um aumento na área plantada (0,8%), o que reflete num aumento de produção de 3,1%. No estado de Pernambuco, existe atualmente, 273,4 mil hectares de cana-de-açúcar, resultando uma

produção de 15.464,3 mil toneladas. A Figura 01 demonstra a variedade das biomassas produzidas no Brasil (CONAB, 2015).



Figura 01: Variedade das biomassas produzidas no Brasil.

Fonte: CONAB, 2015

A utilização de biomassa para a produção de combustíveis mais limpos requer investimento em tecnologia. Nesse sentido destaca-se a tecnologia GTL (gas-to-liquid) em função da sua potencialidade em produzir combustíveis sintéticos pouco poluentes e com elevada eficiência energética (ALMEIDA *et al.*, 2003).

Esta tecnologia GTL que é representada pelo Gás Natural (GN), carvão (coal-to-liquid, CTL), óleos extrapesados (OTL), biomassa (biomass-to-liquid, BTL) ou resíduo de vácuo (RTL), proporciona a conversão de Gás de síntese (CO e H₂) em combustíveis sintéticos como diesel, nafta, lubrificantes e parafinas, com altíssimo grau de pureza (poucos elementos poluentes). A Figura 2 está esquematizando essas alternativas, convencionada XTL (GTL, CTL, OTL, BTL e RTL) (ALMEIDA *et al.*, 2003).

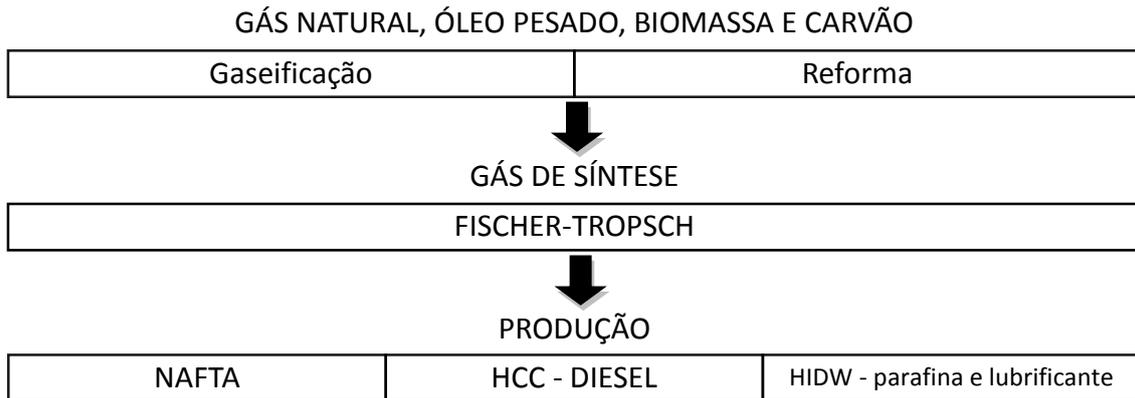


Figura 2 - Esquema das etapas do processo XTL
 Fonte: Adaptado de ALMEIDA *et al.* (2003)

A produção de gás de síntese (GS) para tecnologia GTL está sendo bastante estudada, percebendo novos tipos de plantas para geração de combustíveis. O GS tem também importância em processos industriais envolvendo combustão, proporcionando queima mais rápida e limpa em relação a combustíveis sólidos, o mesmo é produzido a partir de processos de gaseificação, no qual a matéria orgânica (biomassa) é transformada em gás através da queima, em uma condição de escassez de ar em relação à queima estequiométrica. A gaseificação envolve uma numerosa sequência de reações paralelas, a maioria sendo endotérmicas e devem ser mantidas pela combustão parcial do gás gerado ou por fornecimento de calor externo. O processo de gaseificação se divide em: secagem, pirólise, oxidação e redução (ANDRADE, 2010).

O GS a partir do gaseificador necessita ser purificado quando se produz combustível, normalmente, isso requer dessulfurização (muitas vezes para baixo nível de ppb), devido aos compostos de enxofre (HIGMAN, 2008). Portanto, a necessidade da purificação do gás de síntese e remoção do contaminante mais desastroso, o enxofre, na forma de H_2S , requer alternativas de tecnologias de limpeza, dentre elas, a adsorção, um processo efetivo para a remoção de constituintes poluentes. O mecanismo do processo é fortemente dependente do tipo de adsorvente, que é um material sólido no qual o componente a ser removido é adsorvido na superfície (SILVA e VIEIRA, 2012).

Um dos materiais adsorventes freqüentemente estudados são as cinzas, resíduos da queima do bagaço de cana-de-açúcar, um material complexo, de composição química e morfologia heterogêneas, que podem ser classificadas pela cor, característica importante por razões estéticas e por distinguir partículas que contêm óxido de ferro e carbono não queimado, cuja concentração pode afetar a cor geral das cinzas (DOUDART de la Grée *et al.*, 2016). Devido ao uso de recursos renováveis, como a biomassa, tem aumentado nas Américas e

Europa grande quantidade de cinzas vegetais, classificadas como resíduos sólidos e na maioria dos casos, são dispostos em aterros sanitários, neste contexto da disposição real existe uma preocupação ambiental e dos impactos sociais e econômicos (TEIXEIRA *et al.*, 2016).

Este trabalho teve como objetivo geral:

- Estudar o uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente para a remoção de H_2S presente em gás de síntese.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram estudados:

- Tratar e caracterizar cinza de bagaço de cana-de-açúcar proveniente da região de Vitória de Santo-Antão – PE da Usina J.B.;
- Caracterizar a biomassa bagaço de cana-de-açúcar, obtida no CEASA-PE.
- Estudar processo de gaseificação da biomassa na produção do H_2S ;
- Estudar a remoção de H_2S , do gás de síntese produzido do processo de gaseificação e do gás sintético, através do processo de adsorção;
- Realizar estudos comparativos com outras biomassas: cascas do amendoim e da uva preta;
- Realizar estudos cinéticos do processo de adsorção em colunas de leito fixo;
- Utilizar modelos matemáticos para validar os estudos cinéticos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BIOMASSA E GÁS DE SÍNTESE

Biologicamente, biomassa é a massa total de organismos vivos em um determinado ecossistema, seja ele aquático ou terrestre, que acumula energia para sua manutenção. Sob o ponto de vista energético, a definição de biomassa é muito menos restritiva: é todo recurso renovável (pela escala de tempo humana), oriundo de matéria orgânica (vegetais, animais ou microrganismos), usado para produção de energia. Nesta definição, não estão incluídos os tradicionais combustíveis fósseis, que, embora sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou animal (petróleo e gás natural), são tidos como não renováveis pela escala de tempo humana, pois necessitam de milhões de anos para a sua conversão na forma em que são encontrados (HIGMAN, 2008).

Atualmente, os 10 países que mais investem em energia renovável, considerando a capacidade instalada, incluindo energias solar, eólica, de biomassa, geotérmica e de pequenas hidrelétricas são: 1º China, 2º Estados Unidos, 3º Alemanha, 4º Espanha, 5º Itália, 6º Japão, 7º Índia, 8º França, 9º Brasil: o investimento em 2011 foi de US\$ 8 bilhões, um aumento de 15% em relação a 2010. O país é líder no setor de bioenergia, com um total de 8,7 GWh, e também lidera a produção de biocombustíveis; e o 10º Reino Unido. A Figura 3 representa a utilização da biomassa como investimento de fonte de energia renovável no Brasil (CORSINO, 2017).

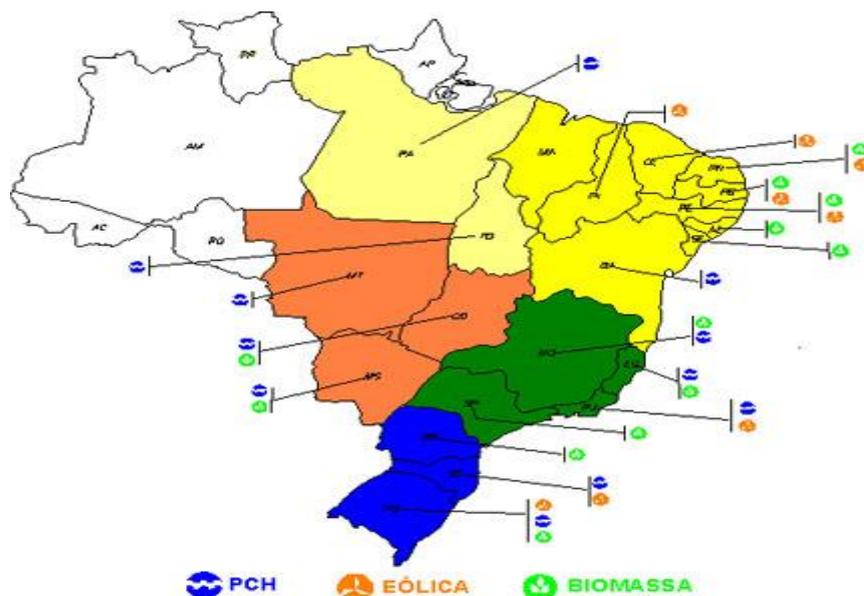


Figura 3: Utilização da biomassa como investimento de fonte de energia renovável no Brasil.

Fonte: CORSINO, 2017

O Brasil é considerado um dos principais países agrícolas do mundo, que, segundo dados da OMS (LANDIM, 2010) é o terceiro maior exportador agrícola mundial. Um das culturas agrícolas mais antigas introduzidas neste país, é o cultivo da cana-de-açúcar, desde o período colonial, transformando-se em uma das principais culturas da economia brasileira. O Brasil não é apenas o maior produtor de cana-de-açúcar, é também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol e conquista, cada vez mais o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética (BRASIL, 2016).

Responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o país deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/2019, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008. Para as exportações, o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas (BRASIL, 2016).

Seguindo essa regra de aumento de produção de cultivos agrícolas, dois produtos vem crescendo também no Brasil, como a uva e o amendoim.

A viticultura brasileira ocupa, atualmente, área de 81 mil hectares, com vinhedos desde o extremo sul até regiões próximas à linha do Equador. Duas regiões se destacam: o Rio Grande do Sul por contribuir, em média, com 777 milhões de quilos de uva por ano, e os polos de frutas de Petrolina-PE e de Juazeiro-BA, no Submédio do Vale do São Francisco responsável por 95% das exportações nacionais de uvas finas de mesa. Quando se trata de exportações internacionais os destinos das uvas são para a Europa (75%), Estados Unidos da América (12%) e a Rússia que começou um canal de comercialização em 2009 responsável por mais de 20 milhões de litros de sucos de uva (UVIBRA, 2014).

Quanto ao amendoim, seu foco no Brasil está direcionado a indústria de alimentos processados. Na safra 2012/2013, por exemplo, a maior parte das 326 mil toneladas de amendoim tiradas do campo serviu de matéria-prima na fabricação de quitutes como paçocas, balas e em misturas de doces à base de chocolate. Em outubro de 2013, a empresa francesa Louis Dreyfus Commodities, uma das maiores processadoras de grãos do mundo, anunciou sua entrada no mercado de amendoim para vender óleo e farelo, subprodutos do esmagamento do grão. A companhia espera que o Brasil siga aumentando as safras, que em comparação há dez anos atrás ainda era de 175 mil toneladas, hoje as empresas neste ramo tem investido em oleaginosas e na infraestrutura das fábricas e, esse investimento é a causa da exportação brasileira do óleo, que cresce desde 2013 chegando a 38 mil toneladas. Em Pernambuco, o município que mais produz amendoim é Santa Maria da Boa Vista, que já cultivava esse alimento há 15 anos e é um dos movimentos da economia desta cidade (CONAB, 2015).

Produto do desenvolvimento destes cultivos, são gerados grandes volumes de resíduos de biomassa, que podem ser usados como fonte de energia renovável, trazendo grandes benefícios ambientais e econômicos.

A biomassa é uma fonte de energia abundante e renovável e atinge um aumento de interesse por causa do previsto esgotamento dos combustíveis fósseis. A gaseificação da biomassa que produz o gás de síntese, através do processo de Fischer-Tropsch poderá gerar biocombustíveis de energia ou transporte, porém, ambas aplicações requerem suficiente purificação do gás produtor. A purificação do gás de gaseificação de biomassas antes da etapa da unidade catalítica é um método promissor para obtenção de combustíveis limpos e, se tornou um desafio para a não desativação do catalisador Fischer-Tropsch, pois o gás de gaseificação de biomassa contém notáveis quantidades de H_2S (na gama de 100 a 500 ppm) dependendo da matéria-prima (RONKKONEN *et al.*, 2011).

Samokhvalov e Tatarchuk (2011), em suas pesquisas com derivados de biomassa para produção de gás de síntese, observaram que quantidades de H_2S variavam entre 20 a 600 ppm.

Richardson *et al.* (2012) estudaram um esquema da purificação e condicionamento do gás de síntese (Figura 4), este processo de tratamento consiste em remover impurezas que interferem na combustão em turbinas ou caldeiras e que danificam sistemas de membranas e/ou catalisadores usados em processos de produção de compostos químicos ou biocombustíveis.

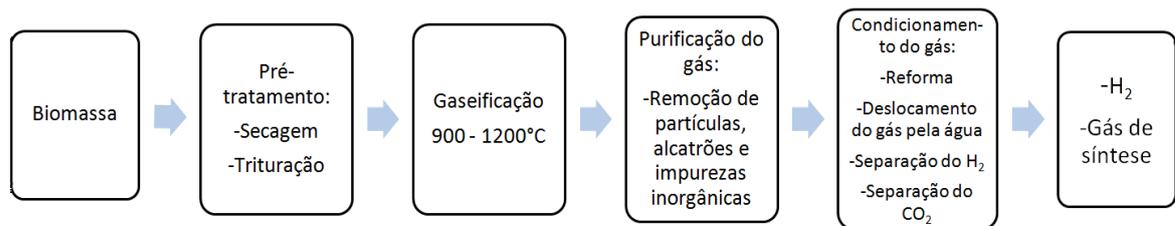


Figura 4 – Esquema do processo de produção em 4 estágios do gás de síntese ou H_2 provenientes da gaseificação de biomassa.

Fonte: Adaptado de RICHARDSON (2012)

Sulfeto de hidrogênio (H_2S) é o composto mais comum que contém enxofre encontrado em combustíveis fósseis e no gás de síntese química. Por seu caráter ácido e corrosivo pode levar à poluição ambiental, causar problemas operacionais significativos nas plantas de conversão termoquímica danificando tubos e equipamentos e é conhecido como desativador ou veneno rápido na maioria dos catalisadores de óxido metálico utilizados em indústrias petroquímicas e químicas, ou no controle do CO e NO_x emitidos nos exaustores automotivos (ZHAO *et al.*, 2014).

Estima-se que produção de gás de síntese a partir de biomassa responde por pelo menos metade do custo da produção de biocombustível, e em muitos casos chega a 75%, pois, a parte considerável dos custos de produção de GS é atribuído a purificação e o condicionamento dos gases brutos produzidos por meio da gaseificação. A purificação de gás e condicionamento são realmente duas etapas-chave na produção de energia elétrica, de biocombustíveis líquidos ou de hidrogênio a partir de gaseificação de biomassa. A tolerância de GS nesses sistemas de produtos secundários é altamente variável e está no papel dos sistemas de purificação e do condicionamento ajustar os limiares necessários para cada aplicação específica. O nitrogênio (NH_3 e HCN), o enxofre (H_2S), e os compostos contendo cloro (HCl), são motivos de preocupação, devido à sua natureza corrosiva e porque eles são ambos venenos para os catalisadores à base de metais, tais como níquel ou ferro e precursores de catalisadores de produtos de emissão regulado tais como NO_x e SO_2 (RICHARDSON *et al.*, 2012).

O gás de síntese produzido a partir da gaseificação de matérias-primas carbonáceas foi utilizado comercialmente pela primeira vez na London Gas Light e Companhia Coca-cola em 1812, teve como base o carvão mineral e foi influente no desenvolvimento da sociedade humana, desde cidades iluminadas até geração de calor e energia para alimentação de veículos por meio de conversão de combustíveis líquidos (WOOLCOCK e BROWN, 2013).

A atenção ao uso do GS em maior proporção ocorreu na primeira parte do século XX, sendo usado numa ampla variedade de rotas onde suas moléculas diatômicas podem ser adsorvidas de diversas formas na superfície de um catalisador. Juntamente com o dióxido de carbono, elas geram um inesperado número de espécies complexas tanto em catalisadores homogêneos como heterogêneos. A disponibilidade e flexibilidade das fontes de gás de síntese são a chave para o uso presente e futuro do mesmo para a separação dos seus componentes, por ser uma fonte importante de combustíveis limpos, de produtos químicos e, também, representa um combustível potencialmente importante para a produção de eletricidade (WENDER, 1996).

Como a demanda de energia global aumentou em quase 44% a partir de 2006, para uma projeção de 715 EJ até 2030, gás de síntese será cada vez mais importante para o processo de geração de calor, geração de energia elétrica e de combustíveis líquidos. Há ênfase renovada na gaseificação de carvão mineral para aumentar a segurança nacional, isto é, não ocorra apagões, enquanto na montagem de questões de sustentabilidade ambiental, não poluição atmosférica, têm aumentado o interesse na gaseificação de biomassa, porém, esse gás de matéria-prima gerado a partir de gaseificação, que contém contaminantes, deve ser mitigado

para atender os requisitos de processos e regulamentos de controle de poluição (WOOLCOCK e BROWN, 2013).

Os níveis de contaminantes no gás de síntese, variam muito e, são fortemente influenciados pelas impurezas da matéria-prima e da geração de métodos do gás de síntese, está demonstrado na Tabela 1 esses níveis (WOOLCOCK e BROWN, 2013).

Tabela 1 - Níveis de impurezas de matérias-primas comuns

Impurezas	Madeira	Palha de trigo	Carvão mineral
	(Livre de umidade; % em massa)		
Enxofre	0,01	0,2	0,1 – 5,0
Nitrogênio	0,25	0,7	1,5
Cloro	0,03	0,5	0,12
Cinza	1,33	7,8	9,5
K ₂ O	0,04	2,2	1,5
SiO ₂	0,08	3,4	2,3
Cl	0,001	0,5	0,1
P ₂ O ₅	0,02	0,2	0,1

Fonte: Adaptado de WOOLCOCK e BROWN (2013)

Quando gás de síntese é queimado, contaminantes de enxofre são produzidos em forma de H₂S e SO₂. Mesmo pequenas quantidades de enxofre podem envenenar catalisadores e sua remoção, mesmo em níveis de partes por bilhão, é necessária, para evitar efeitos prejudiciais (ANDRADE, 2010).

Muitos processos de purificação de gás de síntese têm sido desenvolvidos para a remoção de compostos de enxofre e de outros que contribuem para o efeito estufa (incluindo CO₂). Existem processos de remoção de produtos químicos, muitos dos quais podem produzir enxofre elementar ou ácido sulfúrico como um subproduto útil (WOOLCOCK e BROWN, 2013).

Portanto o nível de purificação necessário, também pode variar, dependendo do processo da utilização final e / ou normas de emissão, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2-Aplicações típicas de gás de síntese e requisitos de limpeza

Contaminante	Aplicações			
	Motor CI*	Turbina a gás	Síntese de metanol	Síntese de FT (µL.L ⁻¹)
Partículas (fuligem, poeira, carvão e cinzas)	< 50 mg.m ⁻³ (PM10)	< 30 mg.m ⁻³ (PM 5)	< 0,02 mg.m ⁻³	Não detectado
Alcatrão (condensável)	< 100 mg.m ⁻³	-----	< 0,1 mg.m ⁻³	< 0,01
Compostos inibitórios (heteroátomos – BTX)	-----	-----	-----	< 1
Enxofre (H ₂ S, COS)	-----	< 20 µL.L ⁻¹	< 1 mg.m ⁻³	< 0,01
Nitrogênio (NH ₃ , HCN)	-----	< 50 µL.L ⁻¹	< 0,1 mg.m ⁻³	< 0,02
Alcalinos Haletos (principalmente HCl)	-----	< 0,024 µL.L ⁻¹	-----	< 0,01
	-----	1 µL.L ⁻¹	< 0,1 mg.m ⁻³	< 0,01

Fonte: Adaptado de WOOLCOCK e BROWN (2013)

* Combustão Interna

Historicamente, trabalha-se na remoção de enxofre a elevadas temperaturas para retirar SO₂ dos produtos emitidos do processo de combustão. No entanto, estudos de gás de síntese nos últimos anos têm focado na remoção de H₂S. Muitas aplicações industriais requerem baixos níveis de enxofre de até picolitros (milionésima parte do microlitro) por litro de gás de síntese para evitar falhas dos equipamentos. Algumas aplicações de combustão, que não exigem esses níveis baixos, podem ainda exigir a remoção de enxofre a fim de satisfazer as normas ambientais cada vez mais rigorosas para as emissões. Estas aplicações beneficiam economicamente quando o enxofre é removido do gás de síntese de combustível (H₂S) em vez de um subproduto da combustão (SO₂), uma vez que a adição de oxigênio durante a combustão aumenta o fluxo de massa e, portanto, o tamanho e a energia necessária para a limpeza posterior dos equipamentos (SAMOKHVALOV e TATARCHUK, 2011).

O enxofre ocorre geralmente como sulfeto de hidrogênio (H₂S) com menores quantidades de sulfeto de carbonila (COS). Contaminantes de enxofre como H₂S podem variar em concentração desde 0,1 mL.L⁻¹ para mais de 30 mL.L⁻¹, dependendo da matéria-prima. A biomassa tem significativamente menos enxofre do que o carvão mineral, geralmente contém apenas 0,1 g.kg⁻¹ para 0,5 g.kg⁻¹ em comparação com um teor de enxofre de 50 g.kg⁻¹ para alguns compostos de enxofre derivado do gás de síntese do carvão mineral. Tipos de resíduos de biomassa como o licor negro (um subproduto da indústria de papel e celulose), podem ainda ter teores de enxofre superior a 1 g.kg⁻¹ (WOOLCOCK e BROWN, 2013).

Através das explicações citadas sobre as quantidades significativas de impurezas que necessitam ser removidas do gás da gaseificação da biomassa, antes de qualquer processamento posterior, tem sido recomendado trabalhar com processos de adsorção em alta

temperatura, em vez de tecnologias de lavagem, a fim de melhorar a eficiência térmica do processo global quando a biomassa é convertida para combustíveis líquidos (BTL) ou produtos químicos. Sendo assim, a alternativa do processo de adsorção, avaliando suas vantagens e desvantagens na remoção de H₂S de vários sistemas de gaseificação de biomassa estão sendo desenvolvidos (CHYTIL *et al.*, 2012).

2.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA

A biomassa vegetal é composta pela celulose, hemicelulose e lignina, constituintes da parede celular, além de uma pequena quantidade de extrativos (conteúdos celulares), organizados em uma estrutura bastante rígida e pouco reativa (SANTOS e PERES, 2012). Do ponto de vista elementar, a biomassa é composta de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, bem como umidade e compostos inorgânicos (cinzas). Enxofre e cloro também estão presentes, mas em menores concentrações (GUEDES *et al.*, 2010).

A biomassa vegetal pode ser dividida em dois componentes principais: materiais lignocelulósicos (componentes da parede celular) e materiais orgânicos de baixa estabilidade (conteúdos celulares), conforme mostrado na Figura 5. Os conteúdos da célula são triglicerídeos, proteínas, açúcares, amido, pectina e cinzas solúveis; já os constituintes da parede celular são celulose, hemicelulose, lignina e cinzas insolúveis. As concentrações de cada tipo de composto varia de acordo com a espécie, tipo de tecido e fase de crescimento da biomassa (PERES, 1997; SANTOS e PERES, 2012).

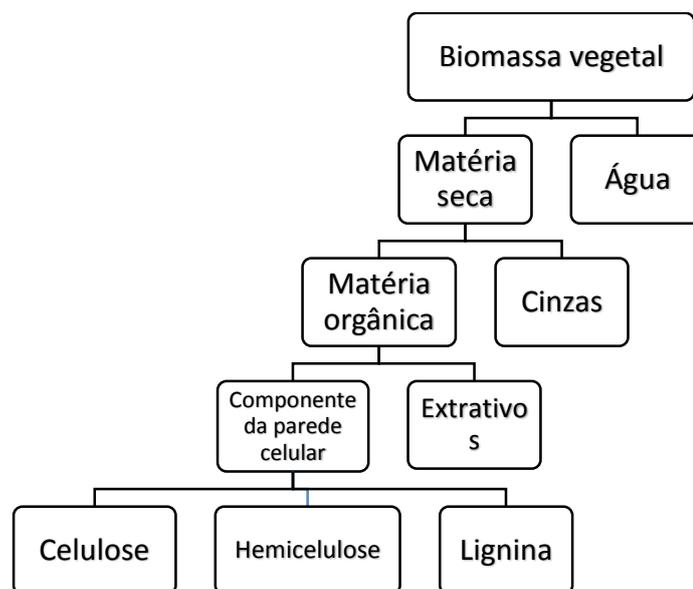


Figura 5 – Componentes da biomassa vegetal
Fonte: Adaptado de PERES (1997).

A celulose é o principal componente macroestrutural da parede celular dos vegetais. É um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído exclusivamente por unidades de β -D-glucose, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A sua estrutura linear possibilita a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, levando a uma agregação das cadeias celulósicas em fibrilas elementares com alto grau de cristalinidade. Estes agregados conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes, o que explica parcialmente sua resistência à degradação microbiana (JENKINS *et al.*, 1998; CANILHA *et al.*, 2010; SANTOS e PERES, 2012).

As hemiceluloses (ou pentoses) estão em estreita associação com a celulose na parede celular. São heteropolissacarídeos complexos formados por hexoses, pentoses e ácidos urônicos. As cadeias macromoleculares da hemicelulose são muito mais curtas se comparadas à celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações, os quais interagem facilmente com a celulose dando flexibilidade ao grupo. Comparadas à celulose, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos (JENKINS *et al.*, 1998; CANILHA *et al.*, 2010; SANTOS e PERES, 2012).

A lignina é a terceira substância macromolecular componente da madeira. As moléculas de lignina são completamente diferentes das moléculas dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose), pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades irregulares de fenilpropano. A lignina atua como agente de cimentação para as fibras de celulose que unem as células adjacentes, fortalecendo a parede celular e conferindo proteção à degradação química e/ou biológica (KLOCK *et al.*, 2005; SAIDUR *et al.*, 2011). A seguir a representação das estruturas das três componentes da parede celular da biomassa vegetal (Figura 6):

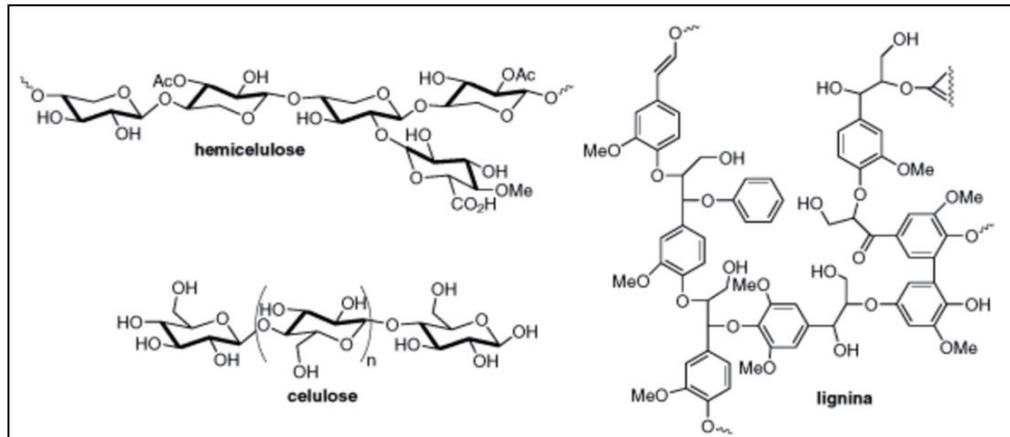


Figura 6: Representação das estruturas das três componentes da parede celular da biomassa

Fonte: Adaptado de American Chemical Society

A grande variedade de biomassa existente na natureza reflete na extensão das suas propriedades físico-químicas. Logo, tornam-se indispensáveis análises que conduzam a avaliações consistentes das propriedades destes combustíveis (VIRMOND, 2007).

Para determinar a potencialidade de uma biomassa como combustível e poder avaliar qual a melhor forma de utilizá-la em um projeto termodinâmico mais avançado, deve-se primeiramente conhecer suas características físico-químicas e energéticas fundamentais, pois são estas propriedades que determinam tanto a escolha do processo de conversão quanto a identificação das eventuais dificuldades de processamento (MCKENDRY, 2002a; SAIDUR *et al.*, 2011). As principais propriedades de interesse para o estudo dos processos de conversão de biomassa são:

- Poder calorífico;
- Teor de umidade;
- Composição química (imediata e elementar);
- Teor de cinzas;
- Granulometria;
- Densidade a granel;
- Análise térmica
- Composição química das fibras (lignina, celulose e hemicelulose).

Para os processos de conversão termoquímica de biomassa, as sete primeiras propriedades são de interesse maior, enquanto que para os processos de bioconversão (fermentação e biodigestão), nos quais a biomassa está geralmente “molhada”, o teor de umidade e a relação celulose/lignina merecem ser analisados com mais cuidado (MCKENDRY, 2002a).

2.2.1. Poder calorífico

Definido como a quantidade de energia por unidade de massa (ou por unidade de volume, no caso dos gases) liberada na oxidação completa de um determinado combustível, o poder calorífico apresenta grande variabilidade em função do teor de umidade da biomassa. A unidade mais usada no Brasil para combustíveis sólidos é kJ.kg^{-1} e para combustíveis gasosos é kJ.m^{-3} (QUIRINO *et al.*, 2005; VIRMOND, 2007).

O poder calorífico apresenta-se de duas formas: Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). O PCS é a quantidade de energia contida no combustível quando toda a água que resulta da oxidação do hidrogênio no processo de combustão estão condensadas. Já o poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de energia interna efetivamente disponível em um combustível, não considerando o calor latente de condensação do vapor d'água presente nos gases de combustão (RODRIGUES *et al.*, 2002; DERMIBAS, 2004a).

O valor do PCS é igual ao do PCI apenas naqueles combustíveis que não contêm hidrogênio na sua composição, uma vez que não há oxidação deste e conseqüentemente não há gasto de energia com a vaporização da água resultante. Nos demais combustíveis, o PCS é sempre maior. Na prática, nos equipamentos de combustão, a temperatura dos produtos de combustão na descarga para a atmosfera geralmente é superior à temperatura de condensação da água. Sendo assim, o calor latente não é utilizado e o PCI possui, então, maior aplicação prática (CORRÊA, 2001)

2.2.2. Teor de umidade

O teor de água presente em uma biomassa (W) pode variar bastante, desde valores baixos nos cavacos de madeira (tipicamente <20%) até mais de 50% (m/m) no bagaço da cana-de-açúcar (YANG *et al.*, 2005). Por conta disso, a escolha da tecnologia de conversão apropriada deve levar em consideração a umidade das matérias-primas. Processos termoquímicos requerem combustíveis com pouca umidade enquanto processos fermentativos (bioconversão) utilizam vegetais com elevados teores de água (MCKENDRY, 2002a).

Altos percentuais de umidade em um combustível reduzem a quantidade de energia global produzida pelos processos termoquímicos de conversão. A reação de combustão é exotérmica, entretanto, a evaporação de água é fortemente endotérmica. A energia exigida para evaporar 1g de água é de 2,43 kJ; caso a água esteja fortemente ligada à biomassa, ainda

mais energia é necessária, a qual deverá ser deduzida do seu poder calorífico (MCKENDRY, 2002a; QUIRINO *et al.*, 2005). De acordo com Quirino *et al.* (2005), o limite autotérmico para as biomassas combustíveis é de 65-70% em base úmida. Teores acima de 70% inibem a formação de chama de combustão.

Segundo Virmond (2007), elevado teor de umidade nos combustíveis utilizados nos processos termoquímicos de conversão pode resultar em ignição pobre e redução da temperatura de chama (afeta a qualidade da combustão), o que dificulta a liberação de matéria volátil. Na prática, a maioria dos combustores requer um combustível de origem fóssil suplementar quando da queima de biomassa com teor de umidade superior a 50-55% na base de trabalho (b.t.) (DERMIBAS, 2004a).

2.2.3. Composição química imediata

A composição química imediata se refere ao conteúdo em percentagem de massa de material volátil (V), carbono fixo (F), cinzas (A) e umidade (W) de um combustível (MOTHÉ e AZEVÊDO, 2002).

O conteúdo de material volátil presente na biomassa é superior ao do carvão mineral, variando entre 65 e 90% em base seca (b.s.) (Os valores em base seca não consideram o teor de umidade da matéria-prima para efeito de cálculo; esta consideração é feita na base de trabalho (b.t.)). Os voláteis têm um papel importante durante a ignição e as etapas iniciais de combustão da biomassa, expressando a facilidade com que o combustível pode ser inflamado e, conseqüentemente, pirolisado ou gaseificado. Por outro lado, é menor o teor de carbono fixo, isto é, a fração de carvão que permanece na amostra após a saída do material volátil, entre 7-20%. O conteúdo de cinzas, em geral, fica abaixo de 5%, mas pode passar de 20% em base seca em algumas biomassas específicas, como a casca de arroz (DERMIBAS, 2004a; YANG *et al.*, 2005).

2.2.4. Composição química elementar

Composição química elementar é o conteúdo em massa dos principais elementos químicos constituintes da biomassa, geralmente referidos em base seca: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e cloro (Cl). Os combustíveis fósseis, o constituinte principal da biomassa é o carbono (30-60% b.s., a depender do teor de cinzas), todavia, a biomassa é muito mais oxigenada, possuindo de 30% a 40% de oxigênio atômico (base seca). Em seguida, aparecem hidrogênio (5-6% b.s.), nitrogênio, enxofre e cloro.

Considera-se a composição química elementar a característica técnica mais importante do combustível, compondo a base para análise dos processos de combustão (DERMIBAS, 2004a; VIRMOND, 2007; HENRIQUES, 2009).

A Tabela 3 apresenta a relação entre as composições elementar e imediata de biomassas.

Tabela 3 – Relação entre as composições elementar e imediata de biomassas

Vapores e Gases		Carbono Fixo		Cinzas
Umidade	Voláteis			
W	O N H	C	S	A

$$\text{Base seca: } C^s + H^s + O^s + N^s + S^s + A^s = 100\%$$

$$\text{Base de trabalho: } C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t + W^t = 100\%$$

Fonte: Adaptado de HENRIQUES (2009)

Existem várias correlações que visam prever o poder calorífico de um combustível com base nos dados de sua composição elementar. Uma destas correlações é a fórmula desenvolvida por Mendeliev e apresentada em Zunatta (2011), com a qual é possível calcular o poder calorífico inferior (em kJ.kg^{-1}) de qualquer combustível sólido ou líquido na base de trabalho (Equação 1).

$$PCI^t = 339 C + 1030 H - 109 (O - S) - 25W \quad (1)$$

Outra correlação generalizada (Equação 2) é apresentada por Channiwala e Parikh (2002) e engloba o espectro completo dos combustíveis. Por meio dela, é possível calcular o poder calorífico superior (mJ.kg^{-1}) em base seca. Por proporcionar previsões com erro médio absoluto de 1,45%, esta correlação é extremamente útil na modelagem de desempenho de sistemas térmicos.

$$PCS^s = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211 A \quad (2)$$

Como pode ser observado nas Equações 1 e 2, os conteúdos de carbono, hidrogênio e enxofre contribuem positivamente tanto para o PCS quanto para o PCI, pois C, H e S são oxidados durante a combustão por reações exotérmicas (formação de CO_2 , H_2O , H_2S e SO_2) (VIRMOND, 2007). O teor de oxigênio e nitrogênio influenciam negativamente o poder calorífico. Os teores de cinzas e água também diminuem o valor do PC, uma vez que as cinzas

representam a base inorgânica da biomassa e a umidade drena grande parte da energia dos processos termoquímicos de conversão (BASU, 2010).

A influência das razões O:C e H:C no poder calorífico para diferentes tipos de carvão mineral e biomassas é percebido quando a maior proporção de oxigênio e hidrogênio comparado ao carbono reduz a energia total disponível no combustível em relação aos combustíveis fósseis. Segundo Mckendry (2002a), isto acontece devido à menor quantidade de energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio em relação às ligações C-C. Basu (2010) com Mckendry (2002a) afirmam que entre os combustíveis hidrocarbonatos, a biomassa possui o mais alto índice de oxigênio, o qual consome uma parte do hidrogênio para produção desfavorável de água e, portanto, o alto teor de H:C não se traduz em alto rendimento de gás.

Saidur *et al.* (2011) revisaram as propriedades de combustão da biomassa, visando à estimular o uso dessa fonte renovável em caldeiras de recuperação de calor. Segundo os autores, a utilização da biomassa como combustível oferece vários benefícios econômicos, sociais e ambientais, tais como: conservação dos combustíveis fósseis, oportunidades de geração de empregos e redução das emissões de CO₂ e NO_x. A identificação e a caracterização em termos de análise imediata, análise elementar e poder calorífico de diversas biomassas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química e poder calorífico de algumas biomassas

BIOMASSA	Análise imediata (% b.s.)			Análise elementar (% b.s.)						Conteúdo energético (mJ.kg ⁻¹)
	V	F	A	C	H	N	S	O	Cl	
Palha de trigo	75,27	17,71	7,02	44,92	5,46	0,44	0,16	42,77	0,23	17,94
Casca de arroz	63,52	16,22	20,26	38,83	4,75	0,52	0,05	35,47	0,12	15,84
Bagaço de cana	85,61	11,94	02,44	48,64	5,87	0,16	0,04	42,82	0,03	18,99
Casca de amêndoa	76,00	20,71	03,29	49,30	5,79	0,76	0,04	40,93	0,01	19,49
Resíduos de jardim	66,04	13,59	20,37	41,54	4,79	0,85	0,24	31,91	0,30	16,30
Carvão vegetal	18,49	77,00	04,51	87,85	4,26	1,25	0,75	1,55	0,16	35,01

Fonte: Adaptado de SAIDUR *et al.* (2011).

2.2.5. Teor de cinzas

O aumento do teor de cinzas diminui o valor do poder calorífico da biomassa proporcionalmente, pois, estes compostos não contribuem para o calor total liberado na combustão (VIRMOND, 2007). Ademais, o seu elevado percentual pode causar problemas

operacionais significativos nas plantas de conversão termoquímica, resultados de incrustações na tubulação ou entupimento de válvulas (LORA *et al.*, 2009).

2.2.6. Composição química das fibras

Os açúcares presentes na biomassa encontram-se na forma de polímeros (celulose e hemicelulose) e são recobertos por uma macromolécula (lignina), formando a microfibrila celulósica. Devido à sua interação intermolecular e completa ausência de água na estrutura da microfibrila, a celulose apresenta estrutura bastante recalcitrante difícil de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis (SANTOS e PERES, 2012).

A proporção celulose-lignina presente na biomassa é importante quando da escolha do processo de conversão. Segundo Mckendry (2002a), a celulose é muito mais biodegradável do que a lignina, logo, a conversão global do carbono é maior por processos bioquímicos. No processo de hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, a lignina atua como uma barreira física para a atuação das enzimas, influenciando na quantidade de enzima requerida para a hidrólise e dificultando a recuperação dessas após o processo (SANTOS e PERES, 2012). Portanto, as técnicas atuais de bioconversão não conseguem converter eficientemente a lignina em gás de síntese e meios termoquímicos são geralmente propostos para sua transformação.

O teor de lignina do combustível lignocelulósico geralmente está fortemente correlacionado com o seu conteúdo energético, pois o poder calorífico da lignina é mais elevado que o PC das demais fibras, como mostrado por Peres (1997) na Tabela 5.

Tabela 5 – Poder Calorífico dos componentes da biomassa vegetal

Componente	Poder Calorífico (MJ.kg ⁻¹)
Celulose	16,96
Hemicelulose	17,52
Lignina	20,10

Fonte: Adaptado de PERES (1997)

Na análise dos constituintes da parede celular do bagaço da cana-de-açúcar, realizada por Peres (1997) pelo método proposto por Van Söest e Robertson (1985), foram encontradas as seguintes proporções: 46,1% celulose, 24,6% hemicelulose e 17,2% lignina.

2.2.7. Análise granulométrica

A composição granulométrica da biomassa é fortemente vinculada à produção de alcatrão, influenciando o desempenho dos processos termoquímicos de conversão. O alcatrão surge durante o processo de gaseificação, na etapa de pirólise. Pela cinética descrita por Babu e Chaurasia (2004), a biomassa sofre decomposição térmica de acordo com as reações do primeiro estágio (k_1 , k_2 e k_3) e forma gás, carvão vegetal e alcatrão. Este último se decompõe com as reações do segundo estágio (k_4 e k_5) em hidrocarbonetos leves e carvão vegetal (Figura 7).

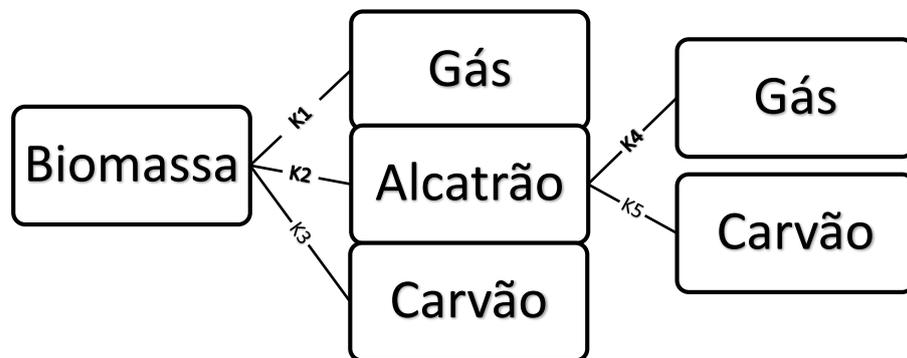


Figura 7 – Cinética da pirólise da biomassa
 Fonte: Adaptado de BABU E CHAURASIA (2004).

Bryden e Hagge (2002) explicam em seu trabalho que existe uma diferença de comportamento durante a pirólise entre partículas grandes e pequenas. Devido a esta diferença, a geração de alcatrão tende a aumentar em partículas pequenas. Desta forma, em partículas grandes, a transferência de calor é relativamente pequena e o alcatrão das reações do primeiro estágio (k_1 , k_2 , k_3), ao passar pelo leito de carvão vegetal, tem tempo suficiente para ser craqueado, repolimerizado e formar hidrocarbonetos de baixa massa molar e carvão vegetal.

Kim e Han (2006) desenvolveram um protocolo de medição de alcatrão ao estudar 20 gaseificadores ao redor do mundo, incluindo o Brasil, e observou que elevados teores de alcatrão podem ser encontrados em temperaturas relativamente baixas (200-300°C) devido à polimerização de hidrocarbonetos policíclicos. Com base nos dados obtidos, o autor concluiu que a produção de alcatrão diminui com o aumento da temperatura da gaseificação.

2.2.8. Densidade a granel

Outra característica importante da biomassa é a sua densidade a granel (ou seu volume), tanto in natura quanto pós-processamento. A densidade na biomassa in natura está fortemente relacionada aos custos de transporte e armazenamento. Nos insumos processados, o grau de adensamento impacta sobre os requisitos de armazenamento de combustível, no dimensionamento do sistema de movimentação de materiais e na maneira como o material vai se comportar sendo combustível para processos posteriores termoquímicos ou de bioconversão (MCKENDRY, 2002a).

2.2.9. Análise térmica

Atualmente a análise térmica ultrapassa a aplicação em análise de minerais atingindo outras áreas. Também é aplicado em controle de qualidade de produção, controle de processo e inspeção de materiais. Análise térmica é definido como uma série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. As propriedades físicas dos materiais incluem massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras (CAMPONERO e TENÓRIO, 2001). Dentre estas técnicas, tem-se a termogravimetria na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 2008).

Após o estudo da biomassa e com as avaliações dessas análises é que se deve determinar o processo termodinâmico de conversão sólido-gás para a utilização da biomassa em escala industrial, como o processo de gaseificação (HENRIQUES, 2009).

2.3. TECNOLOGIA XTL E SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH

Estudos relacionados com a composição da biomassa e suas propriedades para aplicação de combustível têm sido importantes para a ecologia e aos impactos tecnológicos durante a utilização sustentável dos combustíveis de biomassa e seus produtos. No total de 95-97% da bioenergia do mundo é atualmente produzido pela combustão direta da biomassa devido a dois aspectos fundamentais relacionados com a sua utilização: (1) estender e melhorar o conhecimento básico sobre a composição e propriedades; e (2) para aplicar esse conhecimento para a mais avançada utilização da sustentabilidade de biomassa. A composição de combustível é um ponto fundamental que depende de vários fatores e

definitivas propriedades, qualidades e aplicações, bem como diferentes problemas tecnológicos e ambientais relacionadas com qualquer combustível (VASSILEV *et al.*, 2015).

Diante deste quadro se desenvolve a tecnologia XTL que produz derivados limpos a partir de diferentes matérias-primas. A tecnologia XTL floresceu na Alemanha, que produzia 600.000 ton/ano de combustíveis por CTL durante a guerra. A partir desta, concentrou-se na África do Sul, que hoje possui a maior planta do mundo, produzindo 170.000 barris por dia de combustíveis a partir de carvão mineral. A construção de uma segunda planta de 80.000 barris por dia já foi aprovada de modo a diminuir a importação de petróleo. A China vem entrando forte neste segmento. A tecnologia GTL também vem crescendo, principalmente no Catar. Na África do Sul existe a planta da PetroSA, até bem pouco tempo a de maior capacidade a partir de GN (GTL). A SHELL tem na Malásia uma planta GTL para produzir combustíveis e lubrificantes. O segmento BTL, uma das Rotas para produção de combustíveis a partir de Biomassa possui plantas industriais em estudo em várias empresas de desenvolvimento, principalmente na Europa, esta Rota está esquematizada na Figura 8 abaixo (SOUZA-AGUIAR, 2011).

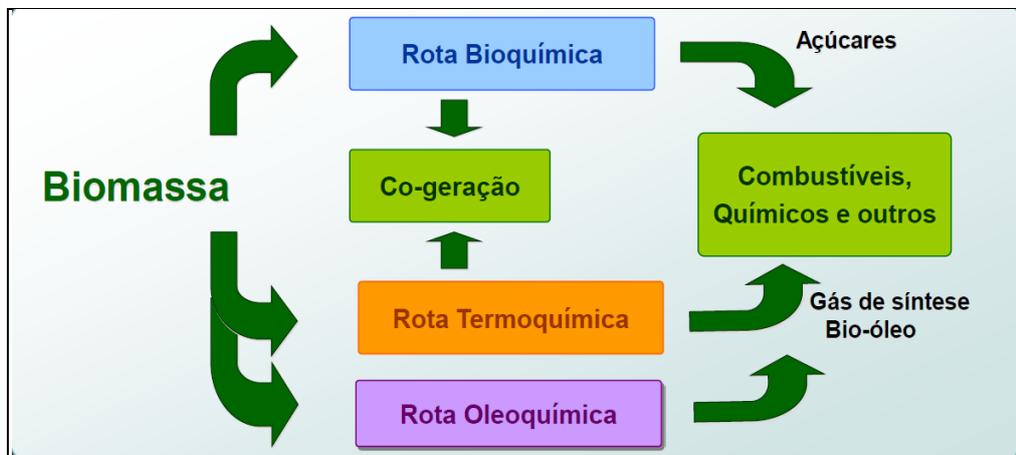


Figura 8 - Rotas para produção de combustíveis a partir de Biomassa
Fonte: SOUZA-AGUIAR (2011).

Tecnologia XTL consiste de processos que envolvem a transformação química do gás natural, do carvão mineral ou de biomassa em combustíveis líquidos e produtos especiais de elevada pureza e alto desempenho. As etapas do processo XTL, são: Geração de gás de síntese (Gaseificação ou Reforma); Síntese de Fischer-Tropsch e Hidrobeneficiamento: a) hidrocraqueamento (HCC), b) hidroisomerização (HIDW). As vantagens da tecnologia XTL em relação ao refino tradicional são: os produtos são sintéticos e limpos; o diesel gerado não

possue enxofre e aromáticos, tendo 75% equivalente de cetano; os lubrificantes produzidos equivalem aos sintéticos de mais alto desempenho (SOUZA-AGUIAR, 2011).

A produção de hidrocarbonetos líquidos do gás de síntese obtido a partir de biomassa (BTL) teve seu início em 2007 sendo comercializado em países como a Alemanha, devido as preocupações sobre o aquecimento global e as formas de eliminar/reduzir o CO₂ (SRINIVAS *et al.*, 2007).

Para obter esses combustíveis líquidos a partir do gás de síntese entra o processo conhecido como Fischer-Tropsch (FT), uma tecnologia alternativa que foi utilizada pela SASOL, uma empresa da África do Sul. O gás de síntese (GS) pode ser originado a partir de carvão ou gaseificação de óleo residual de metano, reforma, ou a partir de resíduos biológicos (SRINIVAS *et al.*, 2007).

O processo de FT quer seja a partir do carvão mineral ou biomassa, envolve um processo de purificação onde NH₃, H₂S e CO₂ são removidos do GS, antes que seja enviado para os reatores FT. Richardson *et al.* (2012) estudaram os processos de purificação e condicionamento do gás de síntese, explicando que as especificações de síntese tornam-se particularmente restritivas para as aplicações que envolvem a conversão catalítica, especificamente no gás de síntese para combustíveis como o processo de Fischer-Tropsch.

O processo de Fischer-Tropsch envolve três etapas básicas: iniciação, propagação e terminação, gerando produtos como o diesel, nafta, óleos lubrificantes, querosene e outros combustíveis que são considerados ultra limpos, devido à redução de enxofre, compostos aromáticos e metais. Esses produtos apresentam alta qualidade, com alto número de cetano para o diesel, um alto número de octano para a gasolina, alto poder calorífico, muito baixa toxicidade, boa biodegradabilidade e imiscibilidade em água. A Figura 9 apresenta o esquema do fluxograma do processo de Fischer-Tropsch (SANTANA, 2006).

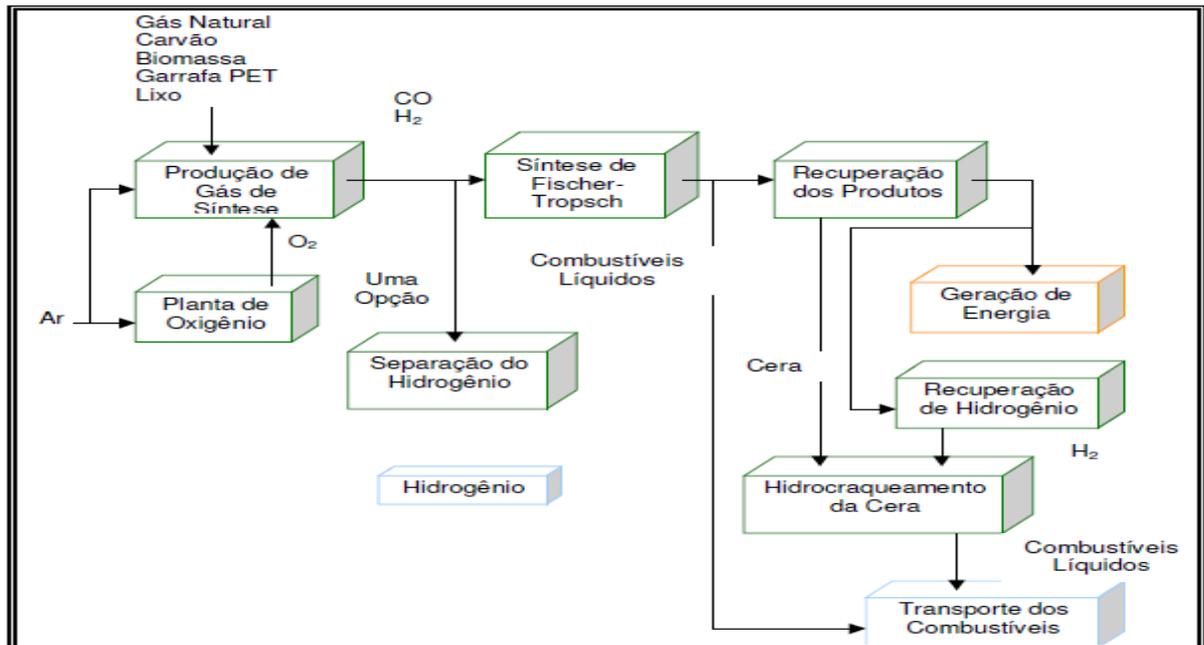


Figura 9 - Fluxograma do Processo de Fischer-Tropsch
Fonte: SANTANA (2006)

Portanto, o estudo da biomassa e dos processos termoquímicos de conversão, como a gaseificação, exigem análises preliminares detalhadas para determinação da composição, das características energéticas e do perfil térmico da matéria-prima inicial. Somente com os resultados dessas análises é que se deve avaliar o processo termodinâmico de conversão sólido-gás para a utilização da biomassa em escala industrial.

2.4. GASEIFICAÇÃO

Os combustíveis fósseis são a fonte primária predominante na matriz energética, responsáveis por mais de 70% do consumo mundial e aproximadamente 60% do consumo brasileiro. Porém, problemas associados à sua utilização estimulam a pesquisa de novas fontes de energia. Segundo Lorenzi (2009), 75% do dióxido de carbono (CO₂), assim como 85% dos óxidos de enxofre (SO_x) lançados na atmosfera, provêm da queima dos derivados de petróleo. No Brasil, as emissões totais de CO₂ resultantes de combustíveis fósseis correspondem a 66,8% pela queima de combustíveis líquidos e 16,6% devido à combustão de carvão mineral (GERALDO, 2013).

O acréscimo de CO₂ na atmosfera é considerado o maior agravante do efeito estufa, sendo responsável pelo aquecimento global e mudanças climáticas. Os óxidos de enxofre são gases causadores da chuva ácida. Tanto o efeito estufa quanto a chuva ácida degradam o meio ambiente e, por isso, políticas severas de controle de emissões aéreas tornam-se necessárias

para evitar o agravamento destes problemas. Ademais, o crescente avanço tecnológico e o rápido desenvolvimento socioeconômico, principalmente das potências emergentes, aumentam o consumo de combustíveis fósseis (GERALDO, 2013).

Devido a toda essa problemática, busca-se alternativas energéticas menos agravantes ao meio ambiente e, dentre estas alternativas viáveis, a biomassa, que pode ser utilizada para conversão energética através de quatro processos termoquímicos, a saber: combustão direta, pirólise, gaseificação e liquefação. Os processos de bioconversão são divididos em dois grupos: biodigestão (produção de biogás) e fermentação (produção de etanol); e, a extração mecânica (seguida de transesterificação) é outra forma de produção de energia útil: o biodiesel (MCKENDRY, 2002b). A Figura 10 apresenta as possibilidades de conversão energética.

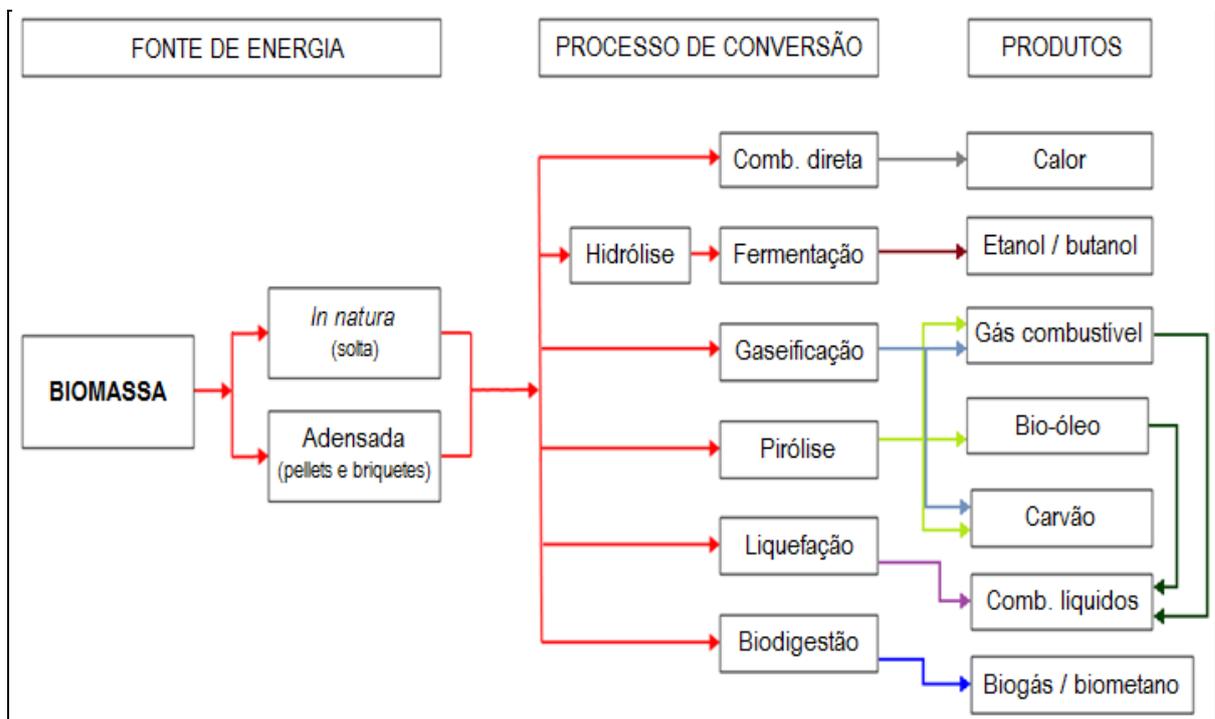


Figura 10 – Processos de transformação de biomassa em biocombustível.
Fonte: GERALDO (2013).

A fim de diminuir a dependência de energia em relação às fontes não renováveis e possibilitar a geração de mais eletricidade em um sistema pouco diversificado, pesquisas para o uso de fontes renováveis de energia, como a biomassa, vem sendo intensificadas (MCKENDRY, 2002b).

Uma das formas de conversão energética da biomassa é a gaseificação, definida como um processo termoquímico de conversão de insumos líquidos ou sólidos em um combustível gasoso composto, principalmente, por H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . O gás combustível produzido pode

ser usado para geração de energia elétrica e/ou mecânica através da queima em motores de combustão interna e turbinas a gás ou para geração direta de calor. Além disso, o gás pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de hidrocarbonetos líquidos em processos conhecidos como GTL (gas to liquid). A conversão termoquímica da biomassa por gaseificação garante segurança de longo suprimento termoenergético e maior acessibilidade a comunidades isoladas, evita os danos ambientais causados pelas barragens e usinas (uma vez que pode utilizar resíduos industriais e agrícolas ou florestas energéticas de curta e média rotação) e contribui para a melhoria da qualidade de vida da população, além do que, pode contribuir significativamente para a diminuição das emissões dos gases do efeito estufa firmado no Protocolo de Kyoto (GERALDO, 2013).

Na 21ª Conferência das Partes (COP21), foi adotado um novo acordo com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança do clima e de reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos decorrentes dessas mudanças. O Acordo de Paris foi aprovado pelos 195 países Parte da United National Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) para reduzir emissões de gases de efeito estufa (GEE) no contexto do desenvolvimento sustentável. O compromisso ocorreu no sentido de manter o aumento da temperatura média global em bem menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais e de enviar esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5°C acima dos níveis pré-industriais.

Para que começasse a vigorar, necessitava da ratificação de pelo menos 55 países responsáveis por 55% das emissões de GEE. O secretário-geral da ONU, numa cerimônia em Nova York, no dia 22 de abril de 2016, abriu o período para assinatura oficial do acordo, pelos países signatários. Este período se estendeu até 21 de abril de 2017. Para o alcance do objetivo final do Acordo, os governos se envolveram na construção de seus próprios compromissos, a partir das chamadas Pretendidas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC, na sigla em inglês). Por meio das NDCs, cada nação apresentou sua contribuição de redução de emissões dos gases de efeito estufa, seguindo o que cada governo considerava viável a partir do cenário social e econômico local. Após a aprovação pelo Congresso Nacional, o Brasil concluiu, em 12 de setembro de 2016, o processo de ratificação do Acordo de Paris. No dia 21 de setembro, o instrumento foi entregue às Nações Unidas. Com isso, as metas brasileiras deixaram de ser pretendidas e tornaram-se compromissos oficiais. A NDC do Brasil compromete-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005, em 2025, com uma contribuição indicativa subsequente de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 43% abaixo dos níveis de 2005, em 2030. Para isso, o país se

comprometeu a aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030, restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares de florestas, bem como alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030.

A NDC do Brasil corresponde a uma redução estimada em 66% em termos de emissões de gases de efeito estufa por unidade do PIB (intensidade de emissões) em 2025 e em 75% em termos de intensidade de emissões em 2030, ambas em relação a 2005. O Brasil, portanto, reduzirá emissões de gases de efeito estufa no contexto de um aumento contínuo da população e do PIB, bem como da renda per capita, o que confere ambição a essas metas. Diante destas metas, o Ministério de Minas e Energia, se utilizando da matriz energética do Brasil, fez um comparativo entre dois anos, 2010 e 2020, conforme demonstrado na Figura 11 a seguir.

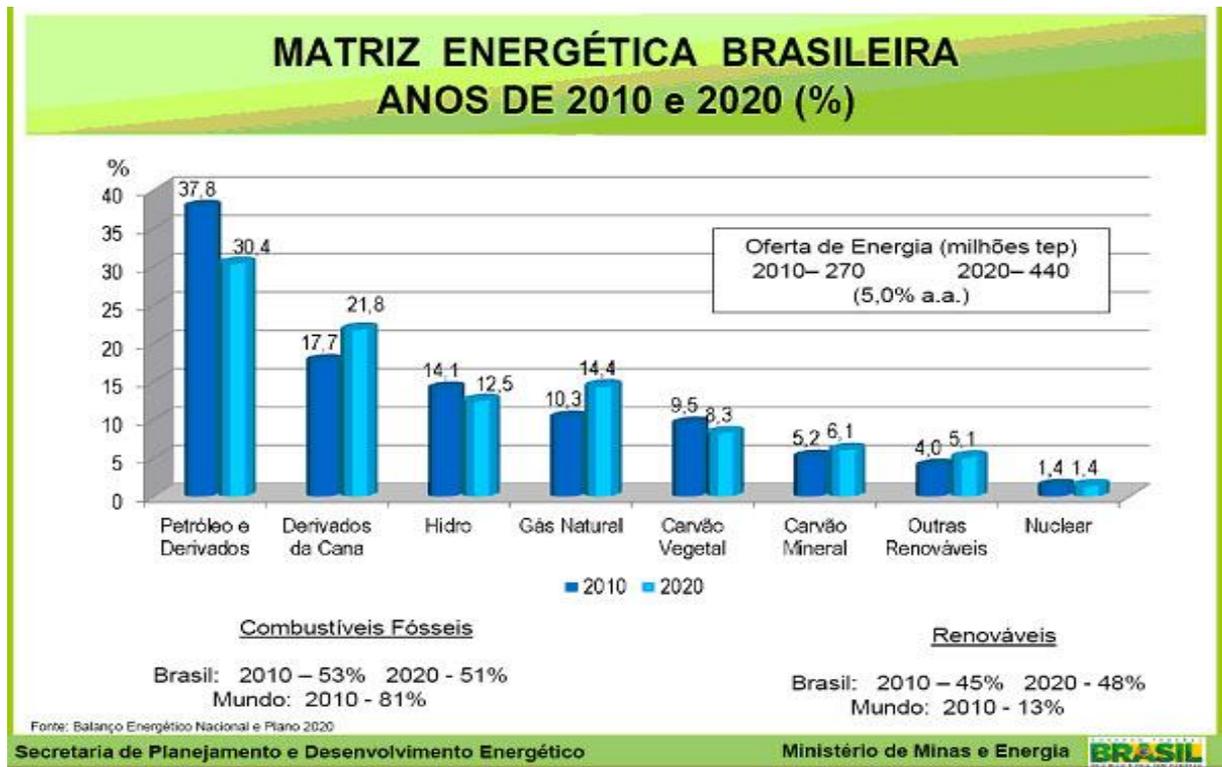


Figura 11: Matriz energética do Brasil, um comparativo entre os anos, 2010 e 2020
Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2017

No que diz respeito ao financiamento climático, o Acordo de Paris determina que os países desenvolvidos deverão investir 100 bilhões de dólares por ano em medidas de combate à mudança do clima e adaptação, em países em desenvolvimento. Uma novidade no âmbito do apoio financeiro é a possibilidade de financiamento entre países em desenvolvimento, chamada “cooperação Sul-Sul”, o que amplia a base de financiadores dos projetos.

Observa-se no contexto a preocupação em formalizar o processo de desenvolvimento de contribuições nacionais, além de oferecer requisitos obrigatórios para avaliar e revisar o progresso das mesmas. Esse mecanismo vai exigir que os países atualizem continuamente seus compromissos, permitindo que ampliem suas ambições e aumentem as metas de redução de emissões, evitando qualquer retrocesso. Para tanto, a partir do início da vigência do acordo, acontecerão ciclos de revisão desses objetivos de redução de gases de efeito estufa a cada cinco anos (MMA, 2016).

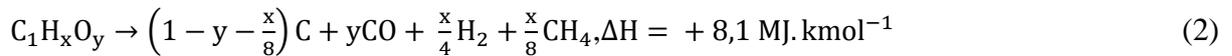
2.4.1. Etapas da gaseificação

A cinética química e a termodinâmica são muito importantes no processo de gaseificação. A gaseificação é efetuada entre 700 e 1200°C, nesta faixa de temperatura, são poucas as reações possíveis de serem realizadas entre o carbono, o hidrogênio e o oxigênio, que são os principais componentes da biomassa (HIGMAN, 2008). Os principais compostos formados nesse processo são monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e hidrocarbonetos gasosos (CH₄ e traços de C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆), bem como material particulado (carbono puro e cinzas) e compostos condensáveis (alcatrão e óleos). O ar, quando presente, é considerado um contaminante do combustível gasoso gerado (PERES, 1997; BRUNO *et al.*, 2010).

Rendeiro *et al.* (2008) e Bruno *et al.* (2010) dividem o processo de gaseificação da biomassa em quatro etapas, sendo elas:

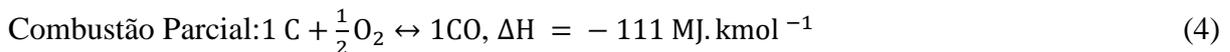
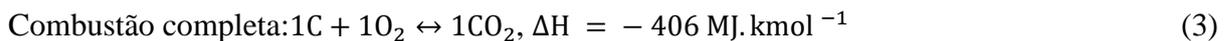
a) Secagem - Durante a secagem, ocorre a retirada da umidade contida no combustível sólido através da adição de calor, que provoca a vaporização da água. A secagem ocorre entre 100 e 200°C e provoca uma redução no teor de umidade da biomassa para < 5% (BRUNO *et al.*, 2010).

b) Pirólise - Na etapa de pirólise, que ocorre entre 200 e 550°C (Reações 1 e 2), o material volátil da biomassa é reduzido, isto é, ocorre a decomposição de celulose, hemicelulose e lignina. Isto resulta na liberação de gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂) e na produção de gases condensáveis (alcatrão) e de carvão residual (mistura de carbono fixo e cinzas) (PERES, 1997; ANDRADE, 2007). As reações que ocorrem na pirólise são (VIRMOND, 2007):



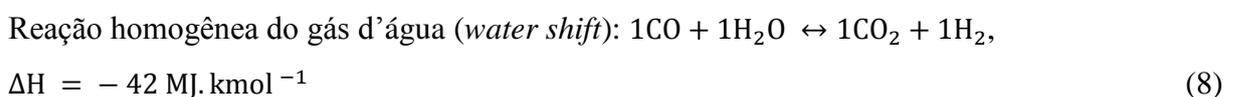
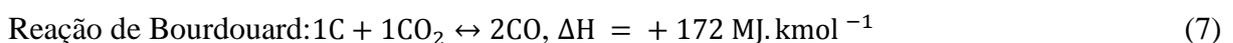
Nas etapas seguintes de oxidação e redução, o carvão vegetal residual é convertido em gases e as moléculas de alcatrão são quebradas.

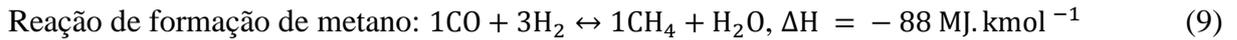
c) Oxidação (combustão) - A oxidação, que ocorre entre 600 a 800°C, é uma reação entre a biomassa sólida carbonizada e o oxigênio do ar, o que resulta na formação de CO₂. O hidrogênio presente na biomassa também é oxidado para gerar água. Uma grande quantidade de calor é liberada com a oxidação do carbono e hidrogênio. Se o oxigênio estiver presente em quantidades subestequiométricas, a oxidação parcial de carbono pode ocorrer, o que resulta na geração de monóxido de carbono. Nesta etapa, são consideradas as reações 3, 4 e 5:



A entalpia de formação para os três processos mostra que a maior liberação de energia é derivada da oxidação completa do carbono.

d) Redução - O processo de redução é um processo endotérmico, pois requer energia para que o átomo de oxigênio seja transferido de uma molécula de hidrogênio para o carbono do carvão (HIGMAN, 2008). Essa energia térmica pode ser fornecida aos reagentes (carvão e gás redutor) a partir de uma fonte externa (gaseificação indireta) ou através da combustão dos voláteis (gaseificação direta). Na ausência de oxigênio, ou em condições subestequiométricas, várias reações ocorrem na faixa de temperatura entre 800 e 1000°C. As principais reações 6, 7, 8 e 9, são as seguintes:





Portanto, durante o processo de gaseificação, ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo as fases sólida e gasosa (reação de *Boudouard*, reação de gás-água e reação de formação de metano). As reações exotérmicas fornecem energia para as reações endotérmicas na forma de calor.

Como as reações envolvendo o oxigênio livre (reações de combustão) são essencialmente completadas durante o processo de gaseificação, as reações 3, 4 e 5 não são consideradas para a determinação da composição do gás de equilíbrio, portanto, as três reações heterogêneas 6, 7 e 8, são suficientes para essa determinação (HIGMAN, 2008).

As reações 3, 6, 7 e 8 descrevem os quatro modos de como a biomassa pode ser gaseificada. Dependendo dos objetivos da planta de gaseificação, a produção de CO, H₂ ou CH₄ pode ser maximizada. A reação de *Boudouard* passa a ser mais importante na produção de monóxido de carbono. A reação de gás-vapor (reação 8) é a base de todo processo de gaseificação hidrogenado. A reação 9 deve ser priorizada quando o objetivo é a produção de metano (HIGMAN, 2008).

Os fatores que afetam a condição de equilíbrio dos gases são temperatura, pressão, umidade do combustível, teor de oxigênio no reator e o tipo de combustível (LORA *et al.*, 2009). Seguido a etapa de gaseificação, que ocorre a produção do gás de síntese, a próxima a ser desenvolvida é a da purificação do gás, esta ocorre no Processo de Adsorção.

2.5. ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (NASCIMENTO *et al.*, 2014a).

Santiago (2012) explica que a adsorção é um processo em que átomos, moléculas ou íons estão presos ou retidos na superfície de um material. O resultado é a formação de uma película líquida ou gasosa sobre a superfície do corpo sólido. Importante, adsorção, é um fenômeno de superfície, conceito totalmente diferente de absorção, que é um fenômeno de volume. A origem do fenômeno de adsorção é a descompensação de forças existentes nos átomos da superfície exterior das partículas. Quando uma superfície limpa de um corpo sólido

é exposta a uma atmosfera gasosa, no interior do material todas as ligações químicas são satisfeitas. Quer dizer, a superfície de átomos que possui ligações incompletas, necessitam satisfazer a neutralização. Portanto, a adsorção é um processo exotérmico que ocorre espontaneamente.

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na adsorção física está situado, em geral, abaixo de 10 kcal.mol^{-1} , ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal.mol^{-1} . Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014a).

Uma das formas mais habituais de representação do equilíbrio da adsorção é compreendida mediante a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão, no caso de gases ou vapores; ou através da concentração na fase líquida, no caso de adsorção de líquidos, para uma temperatura determinada. Esta relação é conhecida como isoterma de adsorção para um determinado sistema adsorvato-adsorvente. As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos (Figura 12). Esta classificação foi proposta por Brunauer e seus colaboradores e é recomendada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (DÍAS, 2013).

Quando o equilíbrio de adsorção é utilizado para caracterizar a estrutura porosa dos materiais é empregada à adsorção de gases na sua temperatura de ebulição a pressão atmosférica (nitrogênio a 77 K, argônio a 87 K ou CO_2 a 273 K). Desta forma o grau de condensação do gás na fase adsorvato faz com que seja refletida de uma forma muito direta a estrutura do sólido (DÍAS, 2013).

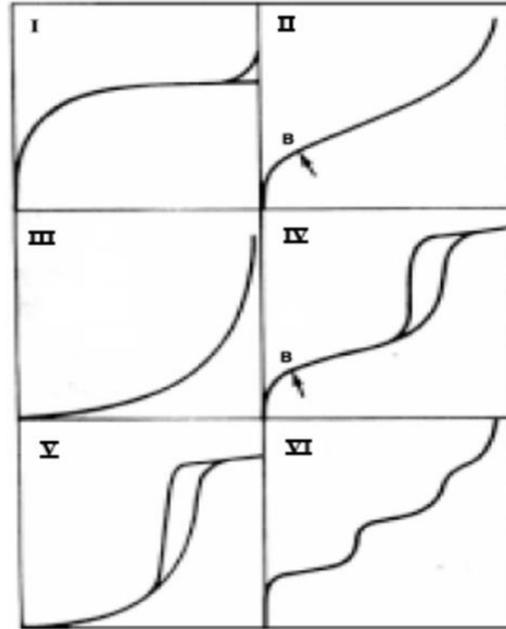


Figura 12 – Isothermas proposta por Brunauer
Fonte: DÍAS(2013)

No entanto, ao longo dos últimos 30 anos vários novos tipos característicos de isothermas foram identificados e mostrados para ser estreitamente relacionados com determinadas estruturas de poros. Considerando as características atuais da IUPAC, a classificação das isothermas de fisissorção são mostradas na Figura 13. Atualmente a IUPAC segundo os autores Thommes *et al.*(2015), assim, recomendam as Isothermas:

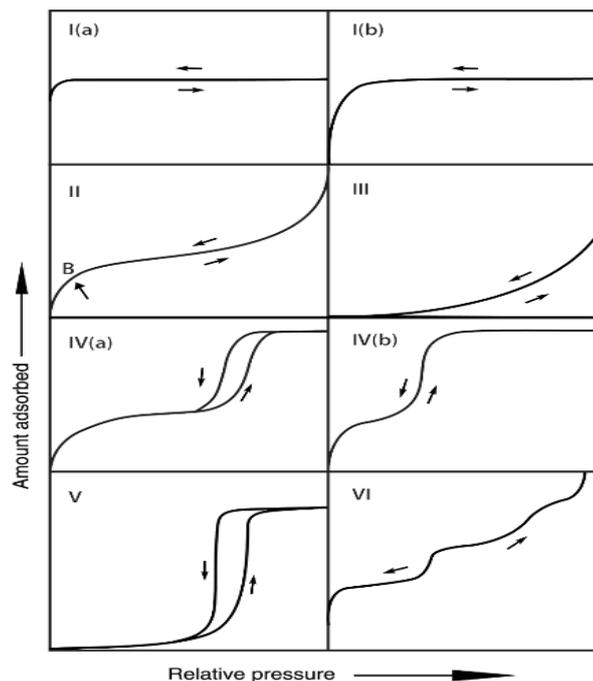


Figura 13 – Isothermas segundo IUPAC
Fonte: THOMMES *et al.*(2015)

2.5.1. Tipos de isotermas propostas pela IUPAC atualmente:

Isotermas do Tipo I são dadas por sólidos microporosos possuindo relativamente pequenas superfícies externas (por exemplo, alguns carvões ativados, zeólitas de peneira molecular e determinados óxidos porosos). Para o Tipo I-a, as isotermas são dadas como materiais microporosos possuindo microporos principalmente estreitos (de largura $< \sim 1$ nm); Tipo I-b, as isotermas são relacionadas como materiais que têm distribuições de tamanho de poros ao longo de um intervalo mais amplo incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos ($< \sim 2,5$ nm).

Isotermas do Tipo II ocorre quando a fisissorção dos gases são adsorvidos em materiais não porosos ou macroporosos. O Ponto B - geralmente corresponde à conclusão da cobertura de monocamada.

No caso de isotermas do Tipo III, não há nenhum ponto B e, por conseguinte, nenhuma formação de monocamada identificável; as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis sobre a superfície de um sólido não poroso ou macroporoso.

Isotermas do Tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos (por exemplo, muitos óxidos géis, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). O comportamento de adsorção em mesoporos é determinada pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. No caso de uma isoterma de Tipo IV-a, condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura (por exemplo, por adsorção de nitrogênio e argônio, em poros cilíndricos a 77 K e 87 K, respectivamente, a histerese começa a ocorrer para os poros mais largos do que ~ 4 nm). Com adsorventes possuindo mesoporos de menor largura, a Tipo IV-b, as isotermas são dadas como cônicas e cilíndricas mesoporosas que tem um fechamento final cônico.

A forma da isoterma Tipo V pode ser atribuído às interações adsorventes-adsorvato relativamente fracas. Por exemplo, isotermas do Tipo V são observados para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos.

A isoterma Tipo VI é representante da adsorção camada por camada, em uma superfície uniforme altamente não porosa. Entre os melhores exemplos das isotermas do Tipo VI são os obtidos com argônio ou criptônio a baixa temperatura em carbono grafites negros (THOMMES *et al.*, 2015).

No intuito de utilizar a adsorção em processos de purificação de gases, espécies gasosas se combinam quimicamente ou fisicamente a materiais sólidos. Muitos adsorventes são preparados com a incorporação de metais, na forma de óxidos, visando melhorar o processo de adsorção de compostos sulfurados, dentre estes, sete óxidos simples estão sendo utilizados: Zn, Fe, Cu, Mn, Mo, Co, e V. Óxidos metálicos mistos são comuns e amplamente aplicados como materiais de adsorção (Tabela 6). Combinações de metais podem ser projetadas para melhorar as características específicas, tais como a capacidade de adsorção do enxofre, a eficácia da regeneração, tolerâncias térmicas, ou remoção de contaminantes adicionais. Alguns óxidos, como Mn, misturado com V e Cu, têm mostrado elevada remoção de enxofre, óxidos de cobre e de zinco (CuO e ZnO) são mais abundantes e têm eficiências de remoção que ainda ultrapassam 99%. ZnO, em especial, pode ser o componente mais comum de adsorventes populares renováveis (WOOLCOCK e BROWN, 2013).

Tabela 6 – Óxidos metálicos aplicados como materiais de adsorção

Adsorventes de enxofre e as capacidades teóricas			
Adsorvente	Fórmula química	Capacidade (%) ^a	Equilíbrio H ₂ S ^b μL. L ⁻¹
Ferrita de zinco e cobre	0,86 ZnO + 0,14 CuOFe ₂ O ₃	39,83	<1
Oxido de cobre e manganês	CuMn ₂ O ₄	53,78	<1
Oxido de zinco	ZnO	39,51	7
Oxido de ferro	Fe ₃ O ₄	41,38	560
Oxido de cobre	Cu ₂ O	22,38	<1
Oxido de cálcio	CaO	57,14	150

a = Carga teórica de enxofre como kg. kg⁻¹ de adsorvente seco.

b = Estados neste ambiente contém uma relação molar de H₂O em H₂ de 25% e 20%.

FONTE: Adaptado de WOOLCOCK e BROWN (2013).

Patil *et al.* (2014) relataram em seus estudos que trabalharam com a dessulfurização adsortiva, utilizando formas porosas de carvão ativado, chamando-os de adsorventes modificados, explicando que essa técnica impregnando-os com Cu, Zn, Mn, Pd, Vn e Ce, capacitava esses adsorventes como íons permutados para adsorver o enxofre numa concentração de 42mg.g⁻¹, devido a sua elevada área superficial e uma boa capacidade de adsorção.

Hachimi *et al.* (2014) estudaram que nos processos de queima da biomassa, a gaseificação, no qual existe a produção de H₂S, composto que ataca os sítios ativos dos

catalisadores, necessitava que o gás de síntese precisava atingir níveis de ppb para produzir combustível. Podendo ser conseguido através da reação de sulfidação com um óxido de metal (MO_x): $M_yO_x + xH_2S \rightarrow M_yS_x + xH_2O$; após essa reação, o material sulfurado pode ser regenerado em atmosfera oxidante e por decomposição térmica dos sulfatos: $M_yS_x + (3/2)xO_2 \rightarrow M_yO_x + xSO_2$. Como exemplo do trabalho de Hachimi *et al.* (2014), os mesmos estudaram os óxidos de cobre e os óxidos mistos de cobre, onde apresentaram os melhores resultados para o processo de dessulfurização.

Chytil *et al.* (2012) avaliaram a remoção do H_2S , produzido da gaseificação de biomassa, verificando em suas análises de sistemas de adsorção as vantagens e desvantagens, onde observou que os adsorventes à base de óxido de manganês, de cobre e de zinco apresentaram bom rendimento de sua capacidade de adsorção, sendo sua vantagem; porém, como desvantagem, esses óxidos há um período longo do tempo de adsorção tendem a desativar por sinterização (processo que cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base).

Zhao *et al.* (2014), apresentaram em suas pesquisas que a interação do H_2S com superfícies de metais de transição e de metais nobre tem sido estudado e investigado, pois, o H_2S é extremamente sensível a irradiação de elétrons e se decompõe em grupos SH, além de apresentar uma característica ligeiramente polar na sua forma natural.

Muitas questões básicas, tais como as geometrias de adsorção e as vias de dissociação do H_2S não são completamente esclarecidas, experimentalmente. A dificuldade em experimentos pode ser atribuída à cinética geralmente rápida de dissociação de H_2S em metais. Consequentemente, isso impede uma detalhada elucidação estrutural e mecanicista do processo de adsorção e dessorção (ZHAO *et al.*, 2014).

Elsayed *et al.* (2009) e Ronkonnen *et al.* (2011), em suas pesquisas com adsorção, trabalharam com H_2S na concentração de 500 ppm, explicando que a concentração de contaminantes aumenta o mecanismo de reação, pois, podem variar a função da disponibilidade dos centro ativos e das energias de interações, além do que, pode-se obter uma maior compreensão da capacidade de equilíbrio do adsorvente, das limitações cinéticas e da tolerância ao enxofre do adsorvente.

2.5.2. Cinzas de biomassas

Cinzas de biomassa não contêm metais tóxicos, como no caso das cinzas de carvão mineral. Os constituintes das cinzas se formando em combustíveis de biomassa são bastante

diversos, dependendo do tipo de biomassa, de solo e de colheita. Em geral, a cinza é formada de elementos inorgânicos presentes nos combustíveis de biomassa que são Ca, K, Na, Si e P e alguns delas atuam como nutrientes importantes para a biomassa. No entanto, alguns combustíveis da biomassa tem alto conteúdo de silício (casca de arroz, por exemplo), enquanto alguns têm teor de metais alcalinos (madeira). Enquanto a composição elementar das cinzas é determinada pelos constituintes inorgânicos contidos na biomassa original, a cristalinidade e mineralogia dependem da técnica de combustão utilizada (THY *et al.*, 2006; MASIA *et al.*, 2007).

Normalmente, cinzas da combustão de biomassa pura têm mais alcalinos (Na e K) e menos de alumina (Al_2O_3) que as de cinzas de carvão mineral (THY *et al.*, 2006; LIORRENTE e GARCIA, 2006). Como uma classe, os combustíveis de biomassa apresentam maior variação tanto na composição e quantidade de material inorgânico em relação às do carvão mineral.

Portanto, a composição das cinzas da biomassa variam mais do que as cinzas do carvão mineral, o que depende das variedades de origem do arborizado para o herbáceo e outros recursos (MASIA *et al.*, 2007; BRIDGEMAN *et al.*, 2007), além disso, para o mesmo tipo de biomassa, as propriedades das cinzas dependem também de algum crescimento e fatores de produção, incluindo clima, estação, armazenamento e origens geográficas (BRIDGEMAN *et al.*, 2007; WISELOGEL *et al.*, 1996).

Comparado com as cinzas do carvão mineral onde existem pesquisas significativas já ocorridas e figuras de alta utilização já estão relatados em diversos países (BRIDGEMAN *et al.*, 2007; LEWANDOWSKI *et al.*, 2000), a utilização comercial de cinzas de biomassa não é amplamente divulgada. No entanto, os esforços de pesquisa são vários, para aplicações tais como material adsorvente, agricultura, matéria-prima para cerâmica, cimento e aditivo de concreto, recuperação de materiais, etc.; com base em suas características. A composição, área de superfície e presença de material não queimado desempenham um papel importante na determinação e aplicação. Cinzas do bagaço foram examinadas como um adsorvente, assim como um aditivo em cimento e concreto (MARTIRENA *et al.*, 2006; YU *et al.*, 1999; NAIK e KRAUS, 2003).

A composição química de cinzas da biomassa bagaço de cana-de-açúcar originárias do Brasil (CB) e de Cuba (CC) são apresentadas na Tabela 7 (DIAS, 2013).

Tabela 7 – Composição química de cinzas do bagaço de cana do Brasil e de Cuba

Composição química (%)	CB	CC
SiO ₂	50,40	63,20
CaO	18,90	9,81
Fe ₂ O ₃	6,87	1,71
Al ₂ O ₃	7,48	1,37
P ₂ O ₅	2,47	5,19
K ₂ O	7,29	14,00
SO ₃	1,94	1,49
MgO	1,61	1,89
TiO ₂	1,28	0,08
Na ₂ O	0,33	0,23
Cl	0,59	0,32
Cr ₂ O ₃	0,06	0,03
MnO	0,23	0,43
CuO	0,03	0,06
Ga ₂ O ₃	0,01	Nd
Br	0,01	Nd
Rb ₂ O	0,06	0,28
SrO	0,65	0,05
ZrO ₂	0,28	Nd
Nb ₂ O ₅	0,01	Nd

Fonte: Adaptado de DIAS (2013)

Nd= não detectado

Na Tabela 7 observa-se uma grande variedade de elementos químicos presentes em ambas as cinzas. A presença destes elementos nas cinzas, entre outros fatores, têm sua origem na mineralogia do solo onde foram semeadas as plantas da cana de açúcar. Estas plantas deram origem ao bagaço e posteriormente às cinzas. Uma interpretação detalhada dos valores da análise química indica que os elementos majoritários presentes na estrutura química de CB são o silício em concentração maior que o cálcio, o potássio, o alumínio e o ferro. Para CC os elementos majoritários são o silício, o potássio e o cálcio, igualmente mencionados em ordem decrescente dos seus valores. Um fato significativo é a presença de um alto conteúdo de silício em forma de óxido, superior aos 50 % para ambos os casos. Outra evidência específica é a presença de 18,90 % de cálcio na CB e 14,00 % de potássio na CC. Os elevados valores destes três elementos sugerem que as cinzas têm características similares a outros adsorventes, tais como as zeólitas e as cinzas de carvão mineral e que possam apresentar características como trocadores de íons. Valores semelhantes aos obtidos neste estudo foram relatados por outros autores, no uso de cinzas de bagaço de cana e cinza de cascas de arroz como material adsorvente (DIAS, 2013).

O carvão vegetal (cinza de biomassa) pode apresentar características ácido/base, relacionada com a oxidação na sua superfície. Este caráter é dependente das condições de

fabricação do processo de oxidação. Tal caráter é utilizado na adsorção de quantidades apreciáveis de bases ou ácidos. Basicamente, o processo de produção do carvão consiste de uma etapa de pirólise (modificação química do material), seguida de uma etapa de oxidação (aumentar o número de poros) (NASCIMENTO *et al.*, 2014a).

Segundo Freitas (2005), as cinzas do bagaço de cana de açúcar apresentam características pozolânicas (materiais silicosos ou silicoaluminosos), que incluem os materiais inorgânicos, que reagem quando finamente moídos. O mesmo autor ainda afirma que, as cinzas, quando cristalinas, devem ser submetidas a um processo de calcinação adicional, a fim de se obter maior grau de amorficidade e, conseqüentemente reatividade quando a finalidade é produção de concreto.

Rocha Junior *et al.* (2012) explicam que o alto valor do pH da cinza de biomassa in natura está intimamente ligado a alta concentração de CaO, relacionado principalmente à presença de cálcio sob a forma de CaO amorfo e anidrita (CaSO₄).

Borszowski e Anhaia (2012) comentam que a cinza de biomassa tem como característica a formação de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, que apresentam reação alcalina. O elevado pH da cinza é um fator que comprova a ação alcalina, assim, a cinza tem um valor como corretivo de acidez bem como fontes de nutrientes. Desta forma os autores assim caracterizam a cinza de biomassa vegetal (madeira), Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização química da cinza de madeira

Componentes	Resíduo na cinza de biomassa vegetal
pH (CaCl ₂ 0,01M)	10,30
Umidade	27,57%
Matéria orgânica	46,43%
Resíduo mineral	26,00%
Nitrogênio (N)	0,26%
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,71%
Potássio (K ₂ O)	1,73%
Cálcio (Ca)	4,82%
Magnésio (Mg)	0,73%
Enxofre (S)	0,13%

Fonte: Adaptado de BORSZOWSKI E ANHAIA (2012)

Cacuro (2015) explica que as cinzas volantes são partículas finas, resultantes da combustão e que se depositam na caldeira, por ser partículas finas elas se misturam com os gases gerados pela combustão e são capturados nas chaminés por filtros hidrostáticos, antes que sejam liberadas ao ambiente. É um material de composição e morfologia heterogêneas em diferentes formas e tamanhos, a média de geração de cinzas pela combustão é de 6,2 kg de cinzas para cada 260 kg de bagaço de cana-de-açúcar seco incinerados, com isso gerando uma

proporção de em média 24g de cinzas para cada 1kg de bagaço total queimado (2,4% em massa). A morfologia das cinzas são compostas principalmente por três tipos de partículas:

- i) O material orgânico, denominado de carbono não queimado, é o resíduo dos materiais lignocelulósicos, sendo sua quantidade dependente da eficiência do processo de combustão e porcentagem de água no bagaço;
- ii) Partículas de silício, dióxido de silício (SiO_2), compõe cerca de 60% das cinzas e são derivadas da areia e do quartzo oriundo da lavoura que se fixam ao material e permanecem nele, mesmo após a lavagem, persistindo após a incineração. São encontradas como sílica amorfa e na forma de cristais;
- iii) Durante o processo de incineração são formadas espécies de óxidos de diferentes metais, que se agregam formando as partículas conhecidas como cenosferas, compostas de óxidos como K_2O , MgO , P_2O_5 e CaO , que representam cerca de 32% das cinzas, a sua porosidade, aliada a sua composição permitem sua utilização como catalisadores.

Os autores Subramanian *et al.* (2013) afirmam que nas cinzas volantes a fonte de carbono não queimado, formam materiais carbonosos, que são preparados como carbonos porosos como adsorvente e servem de suporte de catalisadores para remoção de compostos orgânicos voláteis.

Cerca de 95% do bagaço de cana-de-açúcar produzido no Brasil é queimado em caldeiras para geração de vapor e, no ponto de vista prático no Brasil, as cinzas são lançadas em grandes depósitos e como substrato para compostagem junto à torta de filtro produzida nas indústrias sucroenergéticas; o autor Oliveira (2015) ainda informa que as propriedades de adsorção da cinza do bagaço de cana de açúcar parecem ser muito diferentes de outras cinzas, como a biomassa lenhosa, devido ao predomínio na sua composição de dióxido de silício a qual apresenta na sua superfície grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH) que são responsáveis por sua reatividade química.

A atividade adsorvente das cinzas de biomassa ocorre principalmente devido às partículas conhecidas como carbono não queimado e, a cinética de adsorção é aceitável para o processo, pois, tem a vantagem de redução de custos, devido ao baixo custo das cinzas (CACURO, 2015).

Segundo Oliveira (2015), a cinza é um produto sólido orgânico-inorgânico biogênico complexo gerado por processos antropogênicos (tecnológicos) ou naturais, sua utilização

como adsorvente também é direcionada para remover matéria-prima ou produtos petroquímicos de águas residuais; para remover substâncias tóxicas que exalam odor de soluções aquosas residuais; para remover determinadas tinturas em águas de fábricas têxteis, e na eliminação de metais pesados de efluentes industriais.

Angel *et al.* (2009) esclarece que o principal componente da cinza é a sílica, que na natureza pode ser encontrada pura, hidratada ou na forma de minerais e pode ser amorfa ou cristalina. Quando cristalina pode se apresentar em três diferentes formas: quartzo, tridimita e cristobalita; nas quais os átomos adotam arranjos ordenados e repetitivos, formando estruturas tridimensionais periódicas.

Tashima (2006) relata que a temperatura de combustão de resíduos agrícolas é responsável pela maior ou menor sublimação dos componentes químicos de sua composição e determina o surgimento de fases amorfas ou cristalinas da sílica presente nas cinzas; e DEER *et al.* (1992) esclarece que a sílica cristalina, em estado puro, pode apresentar-se sob diferentes fases polimórficas.

O grau de cristalinidade, que também tem relação com a temperatura de combustão da biomassa, influencia na sílica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, pois, as condições de queima também afetam a área de superfície específica das partículas, propriedades com estreita relação com a reatividade da cinza (MORALES *et al.*, 2009).

Campos (2014) elucida que quando a biomassa da cana-de-açúcar é queimada em temperaturas de combustão inferior a 500°C, as cinzas oriundas têm como predominância carbonatos e bicarbonatos e, quando são queimadas acima de 1000°C as cinzas oriundas tem como predominância os óxidos. No entanto, a alcalinidade da cinza pode diminuir com o aumento da temperatura de combustão e com o período de armazenamento a céu aberto.

Fernandes *et al.* (2016) comentam que sob condições controladas de temperatura, a cinza pode ser sílica cristalina formada a 800°C e, em 700°C forma-se sílica amorfa. Os mesmos afirmam que a área superficial é uma função do tamanho da partícula e da porosidade, e que, partículas finas de carbono aumentam esta área, e esse aumento produz uma maior reatividade, conseqüentemente, ajudando a adsorção por ter maior contato. E quanto ao teor de carbono não queimado, este está relacionado com a eficiência da combustão da biomassa.

Vassilev *et al.* (2013a) esclarecem que as cinzas volantes da combustão da biomassa pode originar três fases: i) Primária: minerais pré-existentes que não tenham sofrido qualquer transformação de fase; ii) Secundária: formação de novas fases durante a combustão; iii)

Terciária: formação de novas fases ou minerais durante o transporte e armazenamento das cinzas.

Vassilev *et al.* (2013b) relatam que a adsorção com a cinza da biomassa é mais eficiente do que a aplicação de carvões ativados, pois a área superficial da cinza é significativa. Eles descrevem que cinzas do carvão mineral está normalmente no intervalo de $1,3 - 12,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; enquanto nas cinzas de biomassas é mais elevada, normalmente entre $8 - 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, por exemplo, a cinza do bagaço de cana-de-açúcar a área se situa entre $169 - 450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

As cinzas de biomassas têm considerável capacidade de permuta iônica porque comporta oxigênio contendo grupos funcionais, tais como silanol, hidroxilo, carboxílico, fenólicos e outros que possam adsorver os metais. Por outro lado, os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, hidróxidos e carbonatos são predominantes entre os componentes da cinza e isso explica sua alcalinidade e tem excelente capacidade para capturar o enxofre e outros compostos (VASSILEV *et al.*, 2013b).

Mascarenhas *et al.* (2001) comentam que a cinza pode ser considerada uma peneira molecular, pois, é um material poroso que se forma em altas temperaturas e pressões.

Os metais presentes nas cinzas e sua variabilidade é devido a fatores geográficos, ano de colheita, fertilizantes e agroquímicos utilizados. Portanto, os níveis de metais e seus óxidos são essencialmente similares (FERNANDES *et al.*, 2016).

A cinza como um adsorvente, pode ser considerado um material para a purificação de efluentes gasosos ou líquidos, sendo necessário fortes laços de adsorção. Quando a molécula alvo interage com outros átomos na superfície do poro, essas interações são secundárias, mas também são importantes. Adsorventes que formam ligações químicas fracas com a molécula alvo podem ser particularmente úteis. Para a separação cinética, o tamanho de poro tem de ser exatamente adaptado e existente entre os diâmetros cinéticos das duas moléculas que estão a ser separadas. Muitas peneiras moleculares microporosas com várias dimensões de poros foram sintetizados e utilizadas como adsorventes. Os três tipos básicos de contribuição para as interações adsorvato-adsorvente são dispersão, eletrostática e ligação química. Ligações químicas fracas, particularmente, o tipo de obrigações que envolvem elétrons π ou π -complexação oferece promissor possibilidades para a concepção de novos adsorventes seletivos (YANG e BENTON, 2003).

2.6. ESTUDO CINÉTICO

No que diz respeito sobre o comportamento do processo de adsorção, os dois principais aspectos são o equilíbrio químico e a cinética química. No que se refere ao equilíbrio, existem várias isotermas de adsorção propostas na literatura, sendo a de Langmuir e Freundlich as mais utilizadas, o conhecimento da isoterma permite estimar a quantidade de fase sólida e a concentração inicial de adsorbato a fim de que se adsorva uma quantidade pré-estabelecida do mesmo (RODRIGUEZ, 2011).

No estudo da cinética, o foco torna-se a resistência à transferência de massa, mais precisamente nos efeitos difusivos, que irão influenciar o tempo necessário para que a adsorção ocorra nos poros do material e, dessa forma, definir parâmetros como o tempo espacial, tempo de desativação do adsorvente, etc. Exemplo de três modelos cinéticos, o pseudo-primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula utilizados para prever as constantes de velocidade da adsorção (GALLON, 2011).

No estudo de tratamentos com adsorção, sistemas em leito fixo, são frequentemente mais econômicos, e são amplamente aplicados em diversos campos. No funcionamento prático dos processos de adsorção, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas, pois, são sistemas mais eficazes para ciclos de adsorção-dessorção, permitindo uso mais eficiente do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014a).

2.6.1. Sistema para colunas de leito fixo

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é, geralmente, o mais empregado porque tem como vantagens: pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de soluções de forma contínua, rendimento considerável acima de 50%, capacidade de acomodar variações na concentração na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (NASCIMENTO, 2016).

Segundo Nascimento *et al.* (2014b), a cinética de comportamento na adsorção possui três etapas: a primeira é o transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente; a segunda consiste na difusão do adsorbato para dentro dos poros do adsorvente; e, a terceira é a adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente.

A cinética de adsorção inicialmente é mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. Em seguida, a adsorção fica mais lenta, pois, o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, que pode

ser facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente a etapa determinante da velocidade de adsorção (NASCIMENTO, 2016).

A variação temporal da capacidade de adsorção, isto é, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio, pode ser submetida a diferentes tratamentos matemáticos, os quais são considerados modelos cinéticos de adsorção. Vários modelos cinéticos são utilizados para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como: controle da difusão e transferência de massa (VIEIRA *et al.*, 2009).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e avaliação dos dados, por análise do coeficiente de determinação da reta (R^2), considerando que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo seja satisfatório (YANG e AL-DURI, 2005).

2.6.2. Curvas de ruptura e zona de transferência de massa

A curva de ruptura é a razão entre a concentração da solução na saída da coluna (C_f) e a concentração inicial (C_o) em função do tempo ou volume caudal (CHU, 2004).

As curvas de ruptura consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando $C_f/C_o=1$, seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção (VASQUES, 2008).

O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014a).

Carneiro (2014) explica que os fatores que afetam a forma da curva de ruptura podem ser divididos em três grupos: fatores fluidodinâmicos, fatores cinéticos e termodinâmicos. Os fatores fluidodinâmicos são aqueles que tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto na coluna, são eles: efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos (canais devido à heterogeneidade do empacotamento) e instabilidades fluidodinâmicas (devido às diferenças de densidade e/ou viscosidade). Esses efeitos tendem a alongar a frente de adsorção. Os fatores termodinâmicos abrangem a concentração total do fluido, a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como função da concentração do fluido, pressão e temperatura. Esses fatores determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos entre a fase fluida e sólida. Os fatores cinéticos são aqueles que

determinam a velocidade de transferência dos solutos entre a fase fluida e sólida. Essa transferência é afetada pela fluidodinâmica ao redor das partículas.

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do sorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre (NASCIMENTO *et al.*, 2014b).

2.6.3. Modelos matemáticos para colunas de leito fixo

A utilização da modelagem matemática para a obtenção de resultados e validação de experimentos vem se destacando nos últimos anos, pois a utilização de métodos numéricos para a solução dos modelos vem sendo aprimorada principalmente devido ao avanço da tecnologia dos computadores, que reduzem o tempo de processamento e “softwares” cada vez mais fiéis na resolução e capazes de resolverem problemas cada vez mais complexos (ALMEIDA, 2012).

A utilização dos métodos numéricos acarreta na não obtenção de resultados absolutos e sim aproximados, porém a aproximação dos mesmos pode ser limitada a uma tolerância muito pequena, aceitável para a maioria dos casos de engenharia, conseguindo prever em pouco tempo de simulação, um comportamento que poderia levar até mesmo alguns meses a anos (HODAPP, 2009).

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, assim, como das condições de regeneração do adsorvente. Sendo assim, alguns autores descreveram seus estudos em sistemas de leito fixo:

Experimentos com multicomponente de um gás tipo SMR contendo hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono realizados em um leito fixo de carbono ativado foram realizados a 3 bar e temperaturas entre 298 K e 338 K. Os resultados experimentais foram em comparação com as curvas de rupturas previstas e simuladas com um modelo matemático do método de Nelder-Mead de alta precisão. As curvas destes componentes puros foram realizados previamente para obter as capacidades de adsorção. O modelo isotérmico de Langmuir foi utilizado para adsorção de componentes puros e o modelo de isoterma Langmuir ampliado para adsorção multicomponente (BREA *et al.*, 2017).

Um modelo de fluxo de tampão disperso axialmente com isoterma não linear baseado na força motriz linear de aproximação foi usada para prever as curvas de ruptura de leito fixo para adsorção de H_2S a partir de biogás em lodo de esgoto tratado termicamente. O modelo foi implementado e resolvido numericamente pela ComsolSoftware multifísica. As curvas de ruptura previstas corresponderam muito bem aos dados experimentais e foram claramente melhores do que as previsões obtidas pelo trabalho anterior por adsorção de Aspen assumindo o fluxo de plug ideal. A comparação entre os modelos atuais e anteriores, bem como uma análise do modelo e parâmetros operacionais, revelou que o coeficiente de transferência de massa global é geralmente subestimada quando a dispersão axial é negligenciada numa escala de laboratório e portanto, a importância da dispersão axial para fins de projeto de adsorção em sistema de leito fixo para H_2S (AGUILERA e ORTIZ, 2016).

Um estudo numérico transitório bidimensional da adsorção de misturas CO_2/N_2 e CO_2/H_2 sobre carbono ativado e MOF-177 foi desenvolvido em leito fixo. Como a maioria dos códigos de CFD comerciais não são capazes de simular processos de adsorção de forma direta, foi desenvolvido um código adicional para resolver o transporte de diferentes espécies incluindo adsorção e difusão de efluente usado para simular o processo de adsorção, fluxo de fluido, calor e transferência de massa. Foi simulado o processo de adsorção em condições de alta temperatura-baixa pressão e baixa temperatura-alta pressão, bem como a adsorção de pressão swing. Para a adsorção de misturas CO_2/N_2 e CO_2/H_2 , os modelos Toth e Viral foram usados para calcular as isotermas de equilíbrio. As curvas de rupturas obtidas a partir das simulações se comparou bem aos dados experimentais. Além disso, foram estudados os efeitos da relação de aspecto e das formas geométricas. Os resultados mostraram que a variação da razão de aspecto do leito de 7,77 para 2 tem um efeito insignificante na capacidade de adsorção e no desempenho (BEN-MANSOUR *et al.*, 2017).

Yoon e Nelson (1984), Yan *et al.* (2001), Thomas (1944) e Bohart e Adams (1920), propuseram modelos para a construção da curva de ruptura, que quando usados em simulação e, comparados com resultados experimentais para sistema líquido/sólido, apresentaram concordância, apesar das simplificações e uso de correlações empíricas na determinação dos parâmetros de transferência de massa.

McCabe *et al.* (1993) citam ainda a importância do uso da curva de ruptura na determinação da quantidade adsorvida do leito. Segundo estes autores, através de um balanço de massa no leito é possível mostrar que a quantidade de adsorvato adsorvida é proporcional à área entre a curva de ruptura e a ordenada. Obtida a quantidade adsorvida é possível

determinar a quantidade adsorvida do leito, relacionando esta quantidade com a massa do leito adsorvente.

Barbosa *et al.* (2014) explicam que os parâmetros de transferência de massa necessários para projetar processos de colunas de leito fixo são obtidos pelas curvas de ruptura e, tendo o conhecimento das zonas de transferência de massa (ZTM), da variância adimensional de adsorção, da razão operacional e da capacidade dinâmica da coluna, estes permitem a otimização do processo obtendo-se a melhor vazão de trabalho. Os autores ainda explicam que com as curvas de ruptura é obtido a isoterma dinâmica de adsorção, e por esta pode-se analisar a eficiência do adsorvente com relação à quantidade máxima retida no leito.

2.6.4. Modelos cinéticos para curvas de ruptura

Os modelos cinéticos citados abaixo são muito utilizados para determinar as características operacionais de uma coluna de leito fixo, tendo a previsão da curva de ruptura para um efluente um dos pré-requisitos para a construção bem sucedida de uma coluna para o processo de adsorção.

2.6.4.1. Modelo de Bohart-Adams

Bohart-Adams (1920) desenvolveram um dos modelos mais simples para representar a curva de ruptura. Este modelo foi proposto para representar a dinâmica de sorção de cloro gasoso em colunas de leito fixo utilizando carvão como adsorvente.

O modelo assume que o equilíbrio não é instantâneo, portanto a taxa de sorção é proporcional à fração de sítios desocupados do adsorvente e à concentração do soluto. Este modelo é utilizado para descrever a parte inicial da curva de ruptura, mas não descreve bem a parte final (ROCHA, 2011). A equação fundamental que descreve a relação entre C/C_0 e t em um sistema de fluxo é dada por (Equação 3):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{N_0 \cdot k_{AB} \cdot Z}{v} - k_{AB} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad (3)$$

sendo, C é a concentração do efluente (mg.L^{-1}) no tempo t , C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1}), N_0 é a capacidade de adsorção do leito (mg.L^{-1}), k_{AB} é constante de Adams-Bohart ($\text{L.min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$), Z é a altura do leito (cm), v é a taxa de fluxo linear (cm.min^{-1}) e t é o tempo (min).

Este modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas. É importante ressaltar também que este modelo não considera a dispersão axial. Deve-se ressaltar que o modelo original de Bohart e Adams considera que a capacidade de remoção é constante (isoterma irreversível), isto é, não depende da concentração do adsorvato na fase fluida. Entretanto, esta consideração é muito restritiva, pois a maioria dos adsorventes não tem este comportamento (AMUNDSON, 1948).

No trabalho de Borba (2006) do modelo de Bohart e Adams o único parâmetro ajustado a partir de dados experimentais de curva de ruptura foi a constante cinética de adsorção (k_a). Deve-se destacar que em outros trabalhos (AKSU e GÖNEN, 2003; SAG e AKTAY, 2001) que empregaram este modelo foram dois os parâmetros ajustados (K e k_a). Embora o modelo original de Bohart e Adams tenha sido derivado para o sistema de adsorção gás-carvão, representou adequadamente a adsorção de cobre em coluna de leito fixo no trabalho de Borba (2006). Volesky e Prasetyo (1994) já haviam utilizado este modelo com sucesso para representar o desempenho de um novo material adsorvente na remoção de cádmio em coluna de leito fixo.

Borba (2006), explica que a taxa de adsorção considerada no modelo de Bohart e Adams e também no modelo de Thomas representa uma lei de reação. Em geral, a velocidade de uma reação aumenta com a temperatura porque incrementa a energia cinética às moléculas. Com maior energia cinética, as moléculas se movem com maior velocidade e se chocam com maior frequência e, com mais energia. O comportamento da constante de velocidade ou coeficiente cinético frente à temperatura pode ser descrito através da equação de Arrhenius.

2.6.4.2. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas obedece aos princípios de sorção-dessorção do modelo de Langmuir, sem dispersão axial, e este modelo fixa um valor quando o tempo experimental é zero, que nem sempre isso está de acordo com a realidade. Obedece a uma cinética de segunda ordem reversível (ROCHA, 2011). O modelo tem a seguinte forma (Equação 4):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} \cdot q_T \cdot m}{Q} - \frac{k_{TH} \cdot C_o \cdot V_t}{Q}\right)} \quad (4)$$

Sendo, C é a concentração do efluente (mg.L^{-1}) no tempo t , C_o é a concentração inicial (mg.L^{-1}), k_{TH} é constante de Thomas, ($\text{L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$), q_T é capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}),

m é a massa do adsorvente (g), V_t é o volume de efluentes (L) no tempo t e Q é vazão ($L \cdot \text{min}^{-1}$).

As constantes k_{TH} e q_T são determinadas a partir de um gráfico de C/C_0 contra t para um determinado conjunto de condições não-linear usando análise de regressão.

Thomas (1948) considerou que a taxa de adsorção é representada pela cinética de Langmuir, isto é, o primeiro termo representa a taxa de adsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no adsorvente e a concentração do íon na fase fluida, enquanto o segundo termo representa a taxa de dessorção que é de primeira ordem em relação a concentração do íon adsorvido.

Diferentes modelos têm sido empregados em estudos de adsorção em colunas de leito fixo, sendo que normalmente tais modelos são classificados de acordo com o tipo da isoterma de equilíbrio, em lineares e não-lineares (SILVA *et al.*, 2012). Entre os não-lineares, os modelos de Adams-Bohart e Thomas são muito utilizados. A representação analítica do primeiro pressupõe a existência de uma isoterma de equilíbrio do tipo retangular, enquanto o modelo de Thomas assume a existência de uma isoterma do tipo Langmuir (CHU, 2010). De acordo com Chu (2010), o modelo de Thomas assume que a adsorção pode ser descrita pela equação cinética de Langmuir.

Ambos os modelos são usados inadvertidamente como sendo totalmente diferentes, embora através de mudanças de variáveis seja possível converter o modelo de Thomas à equação de Adams-Bohart. Isso significa que matematicamente os modelos são semelhantes (FIGUEIREDO, 2014).

Segundo Moura (2012), o modelo de Thomas é adequado para análise das curvas de ruptura em processos de adsorção em que as etapas de difusão no filme e difusão intrapartícula não controlam o processo de adsorção e a cinética segue o modelo de pseudosegunda ordem.

2.6.4.3. Modelo de Yan

Yan *et al.* (2001) desenvolveram um modelo próprio com base no modelo de Thomas, fazendo mudanças significativas na sua equação fundamental. Este novo modelo supera as falhas no modelo de Thomas, especialmente a deficiência da previsão da concentração do efluente no tempo zero (ROCHA, 2011). A equação fundamental deste modelo é expressa da seguinte forma (Equação 5):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 \cdot t}{k_Y \cdot q_Y \cdot m} \right)^{\left(\frac{k_Y \cdot C_0}{Q} \right)}} \quad (5)$$

sendo, C é a concentração do efluente (mg.L⁻¹) no tempo t, C₀ é a concentração inicial (mg.L⁻¹), k_y é a constante cinética do Modelo de Yan (L².min⁻¹.mg⁻¹) e q_y é a capacidade máxima de adsorção (mg. g⁻¹) do adsorvente estimado pelo Modelo de Yan e Q é vazão (L.min⁻¹).

O modelo de Yan *et al.*(2001) minimiza o erro do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação curtos e longos, após a obtenção dos dados experimentais são construídos os gráficos referentes às curvas de ruptura (C/C₀ x tempo) (CHIVOLA *et al.*, 2012).

No trabalho de Vasques (2014), para o efeito da altura do leito, os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram mais adequados aos dados experimentais, pois o modelo de Yan não prevê o formato das curvas de ruptura nos ensaios onde a cauda é mais pronunciada.

O modelo de Yan tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo, obtendo a capacidade do leito (q_{YAN}), este modelo foi trabalhado por diversos autores (CANTELI, 2013).

No trabalho de Canteli (2013), para os modelos de Thomas e Yan, foi avaliado o erro em relação a capacidade do leito. Foram aplicados aos dados experimentais nos modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Clark e Yan. Estes diferem nas aproximações utilizadas para desenvolver cada modelo.

Canteli (2013) observando em seu trabalho ainda explica que quando o fenômeno da difusão intrapartícula não é predominante, o modelo de Yoon e Nelson prediz os dados experimentais com maior precisão. Já quando o fenômeno da difusão intrapartícula está presente, o modelo que melhor prediz os dados experimentais é o modelo de Yan.

2.6.4.4. Modelo de Yoon-Nelson

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo relativamente simples. Este modelo não requer dados detalhados sobre as características do adsorvato, o tipo de adsorvente, e as propriedades físicas do leito de adsorção. A taxa de aumento de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade do adsorvato adsorver e à probabilidade do adsorvato penetrar no adsorvente (ROCHA, 2011). A equação fundamental deste modelo é expressa da seguinte forma (Equação 6):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})} \quad (6)$$

sendo, C é a concentração do efluente (mg.L^{-1}) no tempo t, C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1}), k_{YN} é constante de Yoon-Nelson (min^{-1}) e τ é o tempo necessário para 50% do adsorvato na curva de ruptura.

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo que se aplica a sistemas monocomponentes e apresenta a vantagem de não necessitar de informações sobre as características do adsorvente e do adsorvato, bem como das propriedades físicas do leito de adsorção. Bastos (2015) explica que o modelo de Yoon-Nelson assume que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorbato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de curva de ruptura do leito.

O modelo de Yoon e Nelson tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo. O modelo permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação (τ , min), a constante cinética do processo (K_{YN} , min^{-1}) e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_{YN} , mg), a partir de um gráfico do tempo de adsorção versus concentração C/C_0 (CANTELI, 2013).

A expressão do modelo de Yoon e Nelson é matematicamente análoga a equação que representa o modelo de Thomas. Devido à natureza das curvas de ruptura, a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente (q_{YN} , em mg) é metade do total de adsorvato que entra na coluna em um período 2τ (LIN e WANG, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. BIOMASSA

A metodologia para desenvolvimento desta pesquisa foi dividida em três etapas: coleta, tratamento e caracterização físico-química das biomassas para os ensaios de gaseificação e adsorção.

3.1.1. Coleta

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas a casca da uva preta, sua procedência foi do Município de Petrolina-PE, a casca de amendoim oriundo do Município de Santa Maria da Boa Vista-PE e o bagaço de cana-de-açúcar resíduo do caldo de cana, obtidas em um estabelecimento comercial na CEASA-PE (Central de Abastecimento e Logística de Pernambuco). Trata-se de matérias-primas que através de estudos de pesquisas observaram-se que as mesmas possuem enxofre na sua composição elementar e assim verificar a produção de H_2S (GAURI e RED, 1995).

Para o estudo do processo de adsorção do H_2S formado no processo de gaseificação e H_2S sintético para o desenvolvimento da cinética, foram empregadas as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar procedente da Usina J.B, localizada na cidade de Vitória de Santo Antão, Pernambuco-Brasil. As cinzas foram recolhidas dos fornos de combustão desta indústria, e foram obtidas a partir da queima do bagaço de cana, utilizado na geração de eletricidade e potência mecânica para o funcionamento dos motores na indústria.

3.1.2. Tratamento dos materiais

Após a coleta, as amostras da casca do amendoim (Figura 14), da casca da uva (Figura 15) e do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 16) foram caracterizadas para os ensaios laboratoriais, toda essa etapa foi desenvolvida no Laboratório de Combustível e Energia da UPE (POLICOM).



Figura 14 – Casca do amendoim Figura 15 – Casca da uva Figura 16 – Bagaço de cana

Para os ensaios laboratoriais de caracterização energética e físico-química, cada grupo passou por um tratamento prévio, quando necessário, que consistiu nas etapas de pulverização, homogeneização e densificação, de acordo com a norma ABNT NBR 6.923/1981: Carvão vegetal – Amostragem e preparação da amostra. Segundo esta norma, na preparação de amostras de resíduos de biomassa para ensaios laboratoriais, é necessário promover a secagem ao ar, seguido de moagem de pequenos volumes de material. Para as etapas de pulverização e homogeneização, foi utilizado um micromoinho com rotor vertical de facas o qual promove o aumento da superfície de contato da biomassa pela ação de facas cortantes e ajuda na etapa da granulometria. Quando necessária, a densificação para os ensaios de caracterização da biomassa in natura foi feita em prensa manual.

No preparo dos adsorventes, essa etapa foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) na UFPE:

a) CINZA PURA: A cinza foi trabalhada na sua forma in natura, os únicos preparos nesta etapa foram a utilização de uma peneira com MESH 65 para deixar a mesma homogênea e retirar possíveis contaminações como areia e pequenos pedaços de madeira, secagem em estufa para retirada da umidade, desta forma também serviu de etapa inicial para todos os adsorventes que foram desenvolvidos nesta Tese.

b) MÉTODO DE HIDRATAÇÃO: As cinzas foram misturadas com TiO_2 na proporção 1:4 e submeteu ao processo de hidratação de 100 mL da solução 0,80M de NaOH depois foi filtrada e a secagem ocorreu durante 8,05 horas em estufa. Como precursor foi adicionado uma massa de 3,06g de MgO. O adsorvente foi calcinado 600°C em mufla, durante 4 horas. Depois resfriado e armazenado (DAHLAN *et al.*, 2008).

c) PROCESSO HIDROTÉRMICO: As cinzas passaram por um tratamento hidrotérmico convencional, utilizou-se 20g de cinzas de carvão vegetal e foi misturada a 1L de hidróxido de sódio 0,1M em frascos de Teflon, trabalhou-se num volume de 60 mL. Esta

mistura foi aquecida a 100°C em estufa durante 24 h sem agitação. Depois de terminado o processo, a suspensão foi filtrada através de um filtro de papel quantitativo (Nalgon 3400, diâmetro = 0,15 m). O sólido foi lavado várias vezes com água deionizada até o pH filtrado ficar próximo a 9 e, em seguida, o sólido foi seco a 100°C, durante 24 h em estufa (IZIDORO *et al.*, 2012).

d) MÉTODO SOL-GEL: As cinzas do bagaço de cana foi embebida em uma solução de ácido clorídrico 1mol.L⁻¹ durante 24 h, lavadas com água deionizada e, em seguida, secadas a 80°C em estufa durante 48 h. As cinzas foram revestidas antes do uso. Dióxido de titânio foi preparado pelo método sol-gel, utilizando titanato de tetra-n-butilo (Ti (OC₄H₉)₄), como o precursor. Então, 34 mL de Ti (OC₄H₉)₄ foi dissolvido em 60,0 mL de etanol anidro (CH₃CH₂OH) com agitação durante 30 min (solução 1). Uma outra solução (solução 2) foi preparado contendo 56,7 mL de etanol anidro, 14,5 mL de água deionizada e 40,0 mL de ácido acético (CH₃COOH). Adicionamos lentamente a solução 2 à solução 1, sob agitação magnética à temperatura ambiente. A mistura foi hidrolisada durante 60 min, sob agitação vigorosa, e o sol-gel transparente foi obtido. O sol-gel foi envelhecido durante 6 h à temperatura ambiente, e, em seguida, foi adicionado gota-a-gota em 50,0 g das cinzas para ser adsorvidos. Em seguida, foi seco a 80°C em estufa e, finalmente, calcinados a diferentes temperaturas durante 2 h em atmosfera de Nitrogênio (SHI *et al.*, 2011).

e) MÉTODO CINZA PURA + ÓXIDO DE ZINCO: 1g da cinza já peneirada foi adicionada a 4g de óxido de cálcio a 96%, depois foi adicionado 200 mL da solução 0,8 molar de hidróxido de sódio, agitada vigorosamente por 4 horas e seca em estufa por 8,05h a 100°C, foi filtrada e adicionou-se com agitação 3,6g de óxido de zinco, depois a amostra foi levada à mufla por 600°C por 4 horas filtrada e armazenada (MOHAMED *et al.*, 2010).

f) MÉTODO CINZA PURA + NITRATO DE COBRE: 2g de cinza foi peneirado e adicionado a mistura de 4g de CaO a 96%, 70 mL de água morna a 70°C e 250mL da solução NaOH (1mol/L) agitou-se e secou a 85°C por 8 horas em estufa. Cu(NO₃)₂ foi adicionado como solução 1M, agitada, filtrada e depois a amostra foi calcinada a 600°C por 4 horas na mufla, depois a amostra passou por peneiração de tamanho entre 200 e 300µm (LEE *et al.*, 2010).

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1. Biomassas (casca da uva, casca do amendoim e bagaço de cana de açúcar)

As características fundamentais que foram determinadas para a biomassa in natura estão listadas na primeira coluna da Tabela 9. A segunda coluna da Tabela 9 apresenta as normas e métodos que foram aplicados durante os ensaios laboratoriais para obtenção dos resultados. Cada ensaio laboratorial foi repetido 3 vezes, para obtenção de um melhor resultado e diminuição de erro analítico (BARROS *et al.*, 2010)

Tabela 9 – Características físico-químicas e normas utilizadas para biomassas

Característica	Metodologia
Granulometria	ABNT NBR NM 248/2003 Determinação da Composição Granulométrica
Teor da umidade	ABNT NBR 14929/2003 Determinação do teor de Umidade – Método por secagem em estufa
Densidade a granel	ABNT NBR 6922/1981 Ensaios físicos para a determinação da massa específica (densidade a granel)
Poder calorífico	ABNT NBR 8633/1984 Determinação do Poder Calorífico – Método de Ensaio pela bomba calorimétrica
Composição imediata	ABNT NBR 8112/1986 Análise Imediata Método de ensaio
Composição elementar	ASTM D5373/2008 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur in Laboratory Samples of Coal. ASTM D 4208/2007 Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method
Composição química das fibras	Método de Van Söest e Robertson

3.2.1.1. Análise granulométrica

Foi realizada a determinação das características granulométricas das biomassas através do uso de peneiras padronizadas. Este método de caracterização consiste na separação mecânica das diferentes frações do material por meio do uso de um conjunto de peneiras de abertura de furos conhecida e colocadas uma acima da outra de forma gradativa, começando com a peneira de maior abertura, em conformidade à norma ABNT NBR NM 248/2003: Agregados – determinação da composição granulométrica. As partículas com dimensão

característica maior que a abertura da peneira correspondente ficam retidas na peneira; da mesma forma, as partículas com dimensão característica menor que a abertura passam através dela. Foram peneirados (10,00 ± 0,01)g das biomassa em uma peneira mecânica vibratória, utilizando-se as aberturas dos tamanhos: bagaço de cana-de-açúcar, MESH 28-35; casca da uva e casca do amendoim MESH 20-28.

As massas das frações granulométricas foram calculadas determinando-se individualmente a massa contida em cada peneira e dividindo-se o resultado pelo valor inicial peneirado que foi estimado de acordo com a Equação 7 descrita por Lora *et al.* (2009):

$$D_c = \left[\frac{(X_p^2 + X_r^2) * (X_p + X_r)}{4} \right]^{1/3} \quad (7)$$

Sendo X_p e X_r , respectivamente, as aberturas standardizadas da peneira pela qual a fração passa e na qual a fração fica retida.

3.2.1.2. Teor de umidade em base seca

A determinação do teor de umidade foi realizada consoante a norma ABNT NBR 14.929/2003: Madeira – Determinação do teor de umidade de cavacos – Método por secagem em estufa. Amostras (3,00 ± 0,01) g das matérias-primas estudadas foram acondicionadas em recipiente de massa conhecida, pesadas e levadas para secagem em estufa a (105 ± 2)°C. Durante a secagem, a massa das amostras foi medida a cada 2h, até que ocorresse uma variação menor ou igual a 0,5% da última massa medida, a qual seria considerada a massa seca. Após cada período em estufa, visando um resfriamento adequado, as amostras foram mantidas durante 20 minutos em dessecador que continha sílica ativada. O teor de umidade em base seca foi calculado de acordo com a Equação 8.

$$\% W = \frac{[A-(B-C)]}{B-C} * 100 \quad (8)$$

Sendo A massa inicial da amostra, B a massa do sistema formado pelo recipiente e pela amostra desidratada e C a massa do recipiente vazio e seco em estufa a (105 ± 2)°C.

3.2.1.3. *Densidade a granel*

Os ensaios para determinação das densidades a granel das biomassas in natura foram realizados em concordância à norma ABNT NBR 6.922/81: carvão vegetal – ensaios físicos para determinação da massa específica (densidade a granel), que prescreve o método para determinação da massa específica do carvão vegetal. Para a execução do ensaio, foi utilizada uma caixa cúbica de paredes rígidas com arestas de 5,4 cm (dimensão interna). A massa específica foi calculada subtraindo-se a massa da caixa cheia de biomassa (m_b) da massa da caixa vazia (m_v) e dividindo-se o resultado pelo volume interno (v_i) da caixa ($0,157 \text{ m}^3$), de acordo com a Equação 9 abaixo:

$$\text{Densidade a granel (Dg)} = \left(\frac{m_b - m_v}{v_i} \right) \quad (9)$$

3.2.1.4. *Poder calorífico*

O poder calorífico foi determinado experimentalmente, de acordo com a norma ABNT NBR 8.633/84: Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - Método de ensaio pela bomba calorimétrica. Nos ensaios, foi utilizado um calorímetro digital que consiste em uma bomba adiabática de oxigênio, uma unidade de armazenamento de água destilada e um vaso de decomposição.

Por este método de ensaio, a biomassa adensada e previamente pesada (0,3-0,5 g aproximadamente) foi acondicionada em um cadinho (cápsula de combustão), por sua vez colocado em um suporte dentro do vaso de decomposição. Quando corretamente lacrado, o vaso foi então fechado no interior da bomba adiabática de oxigênio.

Durante o ensaio, a bomba adiabática se encheu com massa conhecida de água destilada vinda da unidade de armazenamento e, em seguida, oxigênio foi injetado no interior do vaso de decomposição a uma pressão de 30 bar. Quando o controlador igualou a temperatura do vaso de decomposição à da água destilada, ocorreu a combustão da biomassa depositada na cápsula de combustão. Devido à energia liberada na combustão, a temperatura da água na bomba adiabática se elevou a um valor máximo, que foi registrado.

Após a realização do ensaio, o vaso de decomposição foi retirado do equipamento e a pressão liberada para que a tampa pudesse ser removida. O calor de combustão, ou poder calorífico superior da amostra, foi calculado pela Equação 10:

$$PCS = \frac{m_{\text{água}} \cdot c_p \cdot (T_f - T_i)}{m_{\text{amostra}}} \quad (10)$$

Sendo T_f e T_i as temperaturas final e inicial registradas e C_p a capacidade calorífica da água a pressão constante.

Para o cálculo do poder calorífico inferior, foi realizada a análise da água de combustão presente no vaso de decomposição após o processo, conforme procedimento do fabricante. Para tanto, o vaso de decomposição foi lavado com 50 mL de água destilada e a mistura recolhida em um erlenmeyer. Foi adicionado indicador alaranjado de metila. A mistura foi, então, titulada com solução de hidróxido de sódio a 0,1 N fatorada até a mudança de coloração; adicionou-se a seguir 20 mL de solução de carbonato de sódio 0,05 N. Por fim, a mistura foi novamente titulada, desta vez com solução de ácido clorídrico 0,1 N fatorada. As quantidades utilizadas de NaOH e HCl foram anotadas e multiplicadas pelos respectivos fatores. Esses dados foram inseridos no software do calorímetro, que calculou o PCI automaticamente.

3.2.1.5. *Composição química imediata e Análise térmica*

Os teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas da biomassa in natura foram obtidos de acordo com as normas ABNT NBR 8.112/86: carvão vegetal - análise imediata - método de ensaio utilizando uma balança termogravimétrica. Para obtenção dos dados de material volátil e carbono fixo, foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 900°C , utilizando nitrogênio como gás de arraste, a saber, criando uma atmosfera não reativa no forno. Após atingir a temperatura de 900°C , gás oxigênio passava a ser injetado no forno, o que provocava uma reação entre o carbono fixo da matéria e o O_2 do meio, formando dióxido de carbono e deixando apenas cinzas na composição. Nesta metodologia também registrou a análise termogravimétrica.

3.2.1.6. *Composição química elementar*

A análise elementar foi realizada em equipamento Vario Macrode acordo com as normas ASTM D5373/2008: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal e ASTM D4208/2007: Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method.

3.2.1.7. *Composição química das fibras*

Os constituintes da parede celular podem variar significativamente de uma espécie de biomassa para outra. Por esta razão, uma análise que possa fornecer a composição química exata das matérias-primas utilizadas nos experimentos de gaseificação torna-se necessária. Esta análise é conhecida como análise de Van Söest e Robertson (1985) e inclui três etapas:

- Fibra em detergente neutro (FDN): fornece a quantidade de fibras na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina, juntas), acrescida do percentual de cinzas insolúveis;
- Fibra em Detergente Ácido (FDA): determina a quantidade de celulose e lignina, juntas;
- Lignina Klason: estabelece a quantidade de lignina da amostra.

a) Análise de fibras em detergente neutro

O método FDN é utilizado para quantificar o percentual dos constituintes celulares e da parede celular. A análise é capaz de remover todos os constituintes celulares na amostra seca, deixando apenas os constituintes das paredes das células, ou seja, celulose, hemicelulose, lignina e cinzas insolúveis.

A solução utilizada nesta metodologia foi preparada com 30 g de lauril sulfato de sódio, 18,61 g de etilenodiaminotetraacetato (EDTA) dissódico, 4,61 g de fosfato dissódico, 6,81 g de borato de sódio e 10 mL de trietilenoglicol, por litro de água destilada. O pH da solução FDN deve permanecer entre 6,9 e 7,1. Caso necessário, o pH deve ser corrigido com solução de HCl 10 % ou NaOH 10%.

A análise para o método FDN seguiu o seguinte procedimento: um grama da amostra previamente desidratada e moída em malha de 1 mm foi depositado em um béquer de vidro de 600 mL. Em seguida, 100 mL da solução detergente neutro, juntamente com algumas gotas de antiespumante (álcool amílico), foram adicionados ao béquer que continha a amostra. A amostra foi, então, digerida em refluxo por 1 hora a partir do início da ebulição para dissolver todos os constituintes celulares.

Após a digestão, a solução fervida foi filtrada sob vácuo em cadinho com placa porosa previamente pesado e as fibras coletadas. Os resíduos no béquer foram removidos pela adição de água quente (mínimo de 80°C). A lavagem com água destilada quente foi repetida três vezes. Quando todos os resíduos foram transferidos do béquer para o cadinho poroso, a amostra fervida foi, então, lavada duas vezes com acetona. O cadinho com placa porosa foi,

em seguida, levado para a estufa, onde permaneceu sendo aquecido por 4 a 6 horas, a uma temperatura de 105°C. O conteúdo celular foi calculado a partir da Equação 11:

$$\% \text{FDN} = \left(\frac{A-B}{C} \right) * 100 \quad (11)$$

Sendo A massa do cadinho de placa porosa com as fibras digeridas (após secagem em estufa), B a massa do cadinho vazio e C a massa inicial da amostra. Uma vez que todo o material a ser pesado permaneceu dentro da estufa antes da medição, o resultado foi dado em base seca.

b) Análise de fibras em detergente ácido

A análise FDA remove a lignocelulose e a sílica (cinza insolúvel) da matéria-prima. A diferença entre as massas obtidas das análises de fibra detergente neutra e fibra detergente ácida fornece uma estimativa da quantidade de hemicelulose nas paredes celulares. Ademais, a análise de FDA é o primeiro passo inicial para determinar o conteúdo de lignina nas paredes celulares.

A solução utilizada na metodologia de análise foi composta de 30 mL de ácido sulfúrico para cada 500 mL de água destilada, a amostra fica 1 hora cozinhando nesta solução. Após o resfriamento, completou-se até 1 L com água destilada. Adicionou-se, em seguida, 20 gramas de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) para cada 1000 mL da solução de H₂SO₄ / água destilada e agitou-se até a completa dissolução.

O procedimento experimental é semelhante ao da análise de fibras em detergente neutro. O conteúdo de lignocelulose foi calculado pela subtração da massa do cadinho de placa porosa com as fibras digeridas (após secagem em estufa) pela massa do cadinho vazio e pela divisão do resultado pela massa inicial da amostra. Uma vez que todo o material a ser pesado permaneceu dentro da estufa antes da medição, o resultado foi dado em base seca.

c) Análise da lignina Klason

A metodologia para a determinação da quantidade de lignina Klason utiliza como matéria-prima a fibra resultante da análise de detergente ácido. O procedimento experimental se baseia no fato de que a celulose é dissolvida por ácido sulfúrico a 72%, deixando como resíduos apenas lignina e cinzas insolúveis.

Inicialmente, colocou-se 300 mg do material livre de extrativos e previamente dissecado em um conjunto de gral e pistilo e adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico a 72%. Feito isso, macerou-se a mistura fibras/ácido sulfúrico durante 1 hora, em temperatura ambiente (25°C). Em seguida, o material é transferido para um béquer de vidro, diluído em 84 mL de água destilada e fervido em refluxo por 4 horas.

Após o refluxo, realizou-se a filtração sob vácuo da mistura fibras/solução de ácido sulfúrico em cadinho de vidro com placa porosa previamente pesado, lavou-se o material residual (lignina Klason) com água quente. O cadinho permaneceu, então, em estufa a 105°C por 4 a 6 horas. O teor de lignina de Klason é determinado dividindo-se a massa de lignina obtida pela massa inicial de fibras e convertendo-se em porcentagem, conforme a Equação 12.

$$\% \text{ Lignina} = \left(\frac{\text{massalignina}}{\text{massabiomassa}} \right) * 100 \quad (12)$$

Para a determinação da Celulose e Hemicelulose o cálculo procedido está descrito nas Equações 13 e 14 abaixo:

$$\% \text{ Hemicelulose} = [A - B] \quad (13)$$

$$\% \text{ Celulose} = [B - Z - C] \quad (14)$$

Sendo: A = FDN; B = FDA; Z = lignina e C = teor de cinzas

3.2.2. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

Quando é empregado um adsorvente, é fundamental conhecer suas características físico-mecânicas e químicas. Nos adsorventes artificiais os fabricantes oferecem todos os dados necessários para seu emprego. Nos adsorventes naturais, esta tarefa é mais difícil devido à estrutura interna não uniforme dos mesmos e às diferenças inerentes à sua procedência. Assim ocorre com as cinzas, que apresentam uma variedade de características que podem ser provocadas por muitos fatores. Por esta razão e considerando que as cinzas de bagaço de cana são adsorventes do tipo natural e que as caracterizações reportadas na literatura consultada contém pouca informação, por isso, foram determinadas as propriedades físico-mecânicas e químicas que são necessárias para a correta abordagem para a adsorção do gás H₂S, produzido a partir de biomassas.

3.2.2.1. *Análise granulométrica*

A análise granulométrica tem como finalidade a obtenção da distribuição por tamanho das partículas presentes nas cinzas sob estudo. O método de determinação granulométrico mais simples (peneira manual) é passar as partículas por uma série de malhas de diferentes tamanhos de rede que ajam como filtros dos grãos que é comumente chamada coluna de peneiras (LAMBE e WHITMAN, 1997). O estudo granulométrico das cinzas foi feito usando 70 g de amostra, previamente seca em estufa para posteriormente ser colocada na peneira de tamanho de rede MESH de Tyler 65 – ABNT 70 (abertura 0,210 mm). A amostra foi peneirada, para que fosse representativa a fração de tamanho dos grãos em relação ao total de amostra inicial para que os adsorventes, ou melhor, as cinzas dopadas ou não, tivessem homogeneidade.

3.2.2.2. *Método de BET, BJH e Isotermas de adsorção*

Este método possibilita que sejam determinadas as características texturais de um material adsorvente, como, diâmetro de poros e área superficial. A determinação destas características é muito importante na caracterização de um adsorvente, já que estão muito relacionadas com os processos de transferência de massa. O objetivo geral é medir a quantidade de um gás adsorvido na superfície em função da pressão deste gás (JAMES, 2006). A determinação da área superficial das cinzas foi determinada através da adsorção de N_2 a $77 \pm 5K$ em um equipamento BELSORPT-MINI, pertencente ao CETENE. Para remoção da umidade da superfície da amostra foi realizado um pré-tratamento a 333K sob vácuo (DEGASS) por 3 horas e, mediante ao método de N_2 e usando a Equação de Brunauer-Emmett-Teller, foram obtidos os valores da área superficial. A distribuição do tamanho de poros foi estimada aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda, conhecido por BJH e que utilizou os dados de dessorção da curva isotérmica e analisou as isotermas de adsorção (TSOURIS, 2011).

3.2.2.3. *Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)*

Um espectro infravermelho (IV) mostra sinais a diferentes números de onda para distintos tipos de ligações em um composto químico. Este número de onda é diretamente proporcional à energia da radiação em uma faixa do infravermelho coincidente com as energias de vibração da ligação. Uma ligação pode ter vários modos vibracionais dependendo

do tipo de movimento dos átomos ao vibrar, determinando os sinais de absorção no espectro infravermelho únicos para uma ligação com um comprimento de onda e uma forma característica (GRIFFITHS e HASETH, 2007). Um espectro de IV é como um “registro digital” da molécula e implica que é uma técnica ideal para identificar compostos orgânicos ou inorgânicos puros, mesmo que não seja tão adequada para os quantificar (SMITH, 2011). O infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para escolher o espectro infravermelho rapidamente, guardando os dados de um interferômetro ao invés de variar a frequência de luz infravermelha monocromática a luz infravermelha (com todos os comprimentos de onda do sinal usado). Depois de passar pela amostra o sinal é medido e é realizada uma Transformada de Fourier, sendo obtido um espectro idêntico à espectroscopia de infravermelha convencional. Os espectros foram obtidos no equipamento modelo Bruker, pertencente ao CETENE, a amostragem em módulo de atenuação total de reflectância – ATR, contendo cristal de germânio, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 espectros coletados.

3.2.2.4. *Difração de raios X (DRX)*

Os raios-x são uma radiação eletromagnética da mesma natureza que as ondas de rádio, as ondas de micro-ondas, os raios infravermelhos, a luz visível, os raios ultravioleta e os raios gamma. A diferença fundamental com os raios gamma é sua origem: os raios gamma são radiações de origem nuclear que são produzidas pela desexcitação de um núcleo de um nível excitado para outro de menor energia e na desintegração de isótopos radioativos enquanto que os raios - x surgem de fenômenos extra nucleares na órbita eletrônica, fundamentalmente produzidos por desaceleração de elétrons. A energia dos raios - x, em geral, encontra-se entre a radiação ultravioleta e os raios gamma produzidos naturalmente (VEASEY, 2008). Esta técnica proporciona informação sobre propriedades físicas de sólidos e permite a identificação qualitativa de compostos cristalinos. Com esta informação é possível fazer uma descrição mineralógica de muitos adsorventes (CHESTER, 2010; NIWA *et al.*, 2010). Os difratogramas para as cinzas foram obtidos utilizando o método de varredura, o qual consiste na incidência de raios – x sobre a amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. A análise foi realizada em um difratômetro de raios-x, o equipamento empregado foi da marca Bruker, por meio de uma fonte de radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 30kv, corrente de 30mA, comprimento de onda $1,542\text{ \AA}$, tamanho de passagem de $0,02\ 2\Theta$ de 5° a 80° com passos de $0,05^\circ$ e tempo de passagem de 2,0 s, pertencente ao CETENE.

3.2.2.5. *Microscopia eletrônica de varredura acoplada a Espectroscopia de energia dispersiva*

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utiliza o princípio de formação de imagem mediante um feixe de elétrons proveniente de um filamento de Tungstênio. O feixe de luz é acelerado mediante uma diferença de potencial. Durante o caminho percorrido pelos elétrons, o qual é feito em um ambiente controlado a vácuo, o feixe atravessa um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, penetrando na câmara onde encontra-se a amostra, varrendo toda a superfície (ORÉFICE *et al.*, 2006). Na interação feixe eletrônico – amostra os sinais emitidos são detectados e amplificados de maneira segura com a menor perda possível de informação. Os sinais são emitidos na forma de elétrons secundários, absorvidos, transmitidos, difratados, entre outros. A captura destes sinais é realizada através da interação com detectores apropriados sendo amplificadas e processadas em sistema analisador específico para cada tipo de sinal.

Esta técnica aplicada na área de caracterização de materiais adsorventes e catalíticos permite obter informação direta sobre a morfologia e o tamanho das partículas, características que podem estar relacionadas com diferentes tipos de centros ativos existentes. Por outro lado, também pode dar informação indireta sobre o grau de interação existente entre diferentes fases. A microscopia foi obtida em um Microscópio Eletrônico de Varredura pertencente ao DQF – Departamento de Química Fundamental da UFPE. Para a obtenção das mesmas as amostras foram recobertas com ouro *sputtering* e foram fixadas no porta amostra através de uma fita adesiva de carvão. A identificação dos elementos químicos presentes nas amostras foi realizada através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), obtida no momento de captura das imagens no microscópio.

3.2.2.6. *Determinação do pH*

O pH é uma medida da acidez ou alcalinidade de uma dissolução. O pH indica a concentração de íons hidrônio $[H_3O^+]$ presentes em determinadas substâncias. Esta propriedade e a determinação da condutividade estão relacionadas com o conteúdo de íons liberados pelo adsorvente. A influência destes parâmetros sobre o processo de adsorção pode ser decisivo na capacidade de adsorção de muitos adsorventes, apresentando efeitos distintos na adsorção de cátions e ânions (BOSINCO, 1996; KRISHNAN e ANIRUDHAN, 2003; LODEIRO, 2006). A determinação foi realizada colocando 2 g da amostra em contato com água deionizada em um erlenmeyer de 250 mL e foi agitada por 24h em um agitador

magnético a 120 rpm, após filtração, o pH das soluções foi medido com um medidor de pH (DIAS, 2013 e IZIDORO *et al.*, 2012).

3.2.2.7. *Determinação da umidade*

A determinação foi realizada com 0,2 g da amostra, o teor de umidade foi calculado de acordo com a perda de massa da amostra submetida a um aquecimento a 378,15 K, durante 24h numa estufa e expressa em porcentagem (IZIDORO *et al.*, 2012).

3.2.2.8. *Determinação da perda por ignição*

Corresponde a alteração na massa, como resultado de aquecimento de uma amostra sob condições específicas. A perda ao fogo (LOI) ou perda por ignição, que significa diferentes quantidades de carvão (carbono) é expresso como uma porcentagem em peso de massa seca. O processo ocorreu quando 2g da amostra atingiu uma massa constante de 0,5% (m/m) após secagem em estufa a 100°C durante 1 hora, correspondendo a massa seca; após essa etapa a amostra foi levada a mufla a 550 +/- 25°C durante 1 hora, correspondendo a massa seca inflamada. O cálculo segue a Equação 15 e expresso em porcentagem de acordo com o autor TC WI, 2003:

$$\% \text{ Mv} = \left(\frac{\text{mb}-\text{mc}}{\text{mb}-\text{ma}} \right) * 100 \quad (15)$$

Sendo: Mv = perda por ignição; ma= massa do cadinho vazio (g); mb = massa do cadinho contendo a massa seca (g); mc = massa do cadinho contendo a massa seca inflamada (g).

3.3. ETAPAS DO PROCESSO

Representação geral do fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho (Figura 17).



Figura 17 – Fluxograma geral do Processo

3.3.1. Adsorção do H₂S sintético para o desenvolvimento do estudo cinético

Nesta etapa (Figuras 18 e 19) foi utilizada uma coluna de adsorção, com as seguintes especificações: diâmetro externo 3,15 cm e interno da coluna 2,86 cm, altura total da coluna de vidro 18 cm, altura da coluna a partir do estrangulamento 12 cm e altura da coluna antes do estrangulamento 6 cm; a altura (VICENTE, 2015; GONÇALVES, 2014 e CANTELI, 2013) e, a massa do leito fixo estão de acordo com a Tabela 10, também foram utilizadas mangueiras de borracha, varas de vidro e rolhas de borracha número 9, conforme ilustrado na Figura 19. Nesta etapa, a eficiência dos seis adsorventes desenvolvidos neste trabalho foi testada com o padrão sintético H₂S de concentração 500 ppm de acordo com os trabalhos de Ronkkonen *et al.* (2011) e Elsayed *et al.* (2009). O padrão foi desenvolvido pela Empresa Linde Gás.

Os materiais adicionados na coluna além do adsorvente, foram lã de vidro e pérolas de vidro para dá sustentabilidade e não arraste dos adsorventes quando o gás estiver percorrendo a mesma. Na desenvoltura do trabalho a pressão interna do cilindro foi de 1500 a 2000 psi, a pressão de trabalho foi 10 psi (~ 0,7 bar), a vazão (ascendente) medida no bolhômetro foi de 25 mL.min⁻¹ (BASTOS, 2015 e FIGUEIREDO, 2014) e a temperatura ambiente de 25°C ± 5°C. Após o gás passar na coluna e ser coletado, foi preparado uma solução de cloreto de

bário dihidratado 1M para que o mesmo entrando em contato com a solução produzisse sulfato e não mais H_2S para a não contaminação do ambiente e dar maior segurança ao usuário. Ver esquema 1.



Figura 18 – Montagem da etapa da adsorção



Figura 19 – Montagem experimental da coluna de adsorção

Esquema 1 do processo de adsorção dos 6 adsorventes com o H_2S sintético:

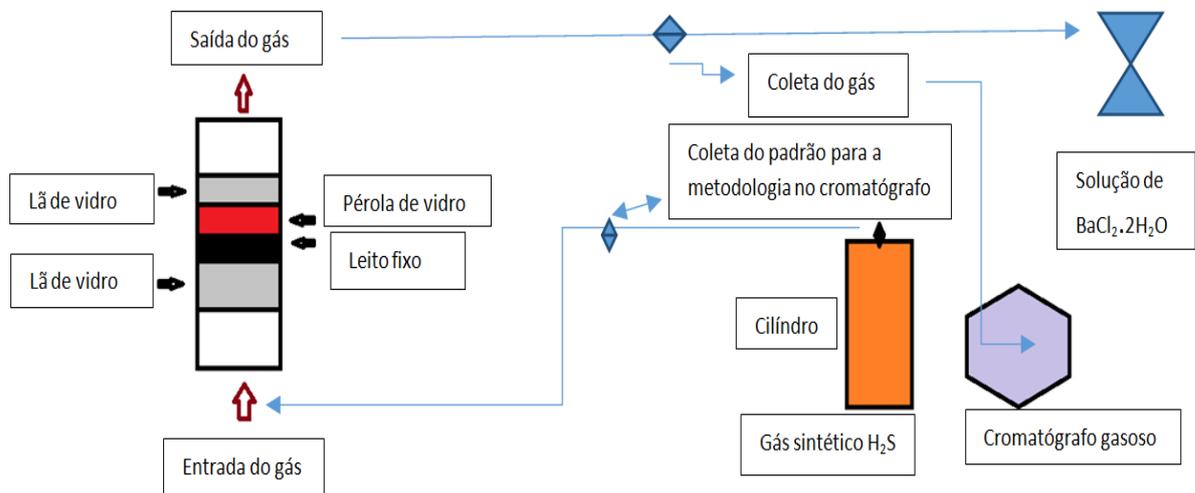


Tabela 10 – Dados dos leitos fixo na coluna de adsorção

Adsorvente	Massa do leito fixo (g)	Altura do leito fixo (cm)
1- Cinza pura	3,44	2,5
2- Método de hidratação (MgO + cinzas)	3,23	2,5
3- Processo hidrotermal (cinza tratada 1)	1,48	2,0
4- Método sol gel (cinza tratada 2)	1,92	3,0
5- Método cinza pura + ZnO	7,45	2,0
6- Método cinza pura + Cu(NO ₃) ₂	3,13	2,0

Para determinação do estudo cinético que foi realizado para os seis adsorventes, o tempo inicial da contagem para coletar a amostra inicial foi a partir de 1 min e o máximo, de acordo com cada adsorvente, o tempo máximo foi considerado como de saturação de acordo com os resultados, uma análise quantitativa foi realizada por um cromatógrafo gasoso da Marca Thermo Scientific.

O cromatograma do padrão sintético H₂S serviu de base para analisar este gás quando foi produzido da gaseificação das biomassas, como também, quando foi analisado o gás sintético na eficiência dos adsorventes desenvolvidos neste trabalho, na Tabela 11 está descrito a metodologia desenvolvida na Universidade de Pernambuco, no Laboratório de Combustíveis e Energia. O padrão H₂S possuía uma concentração inicial de 500 ppm, o cromatograma foi realizado através do cálculo de fator que é quantificado pelo cromatógrafo através da área e da concentração (BASTOS, 2005).

Tabela 11 - Análise Cromatográfica do H₂S

Parâmetros	Valores
Tempo de análise	3 minutos
Temperatura do Forno	Módulo isotérmico - 120°C
Taxa de vazão do gás	1 ml para 35 mL
Modo de injeção	Split/Splitless
Coluna	RT-q bond plot; 30m x 0,32mm x 1,0 µm; FPD fotômetro de chama com filtro para enxofre
Fluxo da Coluna	2,5 mL.min ⁻¹ (constante)
Detector	Temperatura da base 200°C; Temperatura FPD 150°C; Fluxo do H ₂ 90 mL.min ⁻¹ ; Fluxo do ar 115 mL.min ⁻¹ ; Makeup (N ₂) 30 mL.min ⁻¹ ; Atenuação eletrônica 100 vezes sinal.

Fonte: UPE – Laboratório de combustível, 2015

3.3.2. Gaseificação (testes reacionais)

Para os testes de gaseificação, foi utilizado um mini gaseificador laboratorial (Figuras 20 e 21), projetado para investigar as vantagens comparativas da utilização de diversas matérias-primas, in natura, e as variáveis de processo, tais como: tempo de residência, temperatura de operação e quantidade de matéria gaseificada. Além de promover uma rápida gaseificação, o equipamento utilizado proporciona a coleta do gás combustível e seus contaminantes e dos resíduos produzidos de forma eficiente. A gaseificação também foi realizada na Universidade de Pernambuco, no Laboratório de Combustíveis e Energia.



Figura 20 - Vista frontal do mini gaseificador laboratorial
Fonte: UPE – Laboratório de combustível e energia (2015)



Figura 21 - Vista oposta do mini gaseificador laboratorial
Fonte: UPE – Laboratório de combustível e energia (2015)

O mini gaseificador laboratorial é um equipamento que opera em regime de batelada, visto que esta tecnologia é a mais eficiente para operação em pequena escala e para testes de novos processos que ainda não foram completamente desenvolvidos. Os produtos formados durante o tempo em que a matéria-prima permanece enclausurada dentro do reator necessitam ser conhecidos para os cálculos das taxas de conversão e otimização do processo, bem como, as concentrações de entrada e saída do reagente e as condições termodinâmicas iniciais e finais. Portanto, uma vez que, além do objetivo da determinação das variáveis de processo (temperatura, massa de biomassa, tempo de residência e pressão) ótimas para formação de gás combustível, a determinação dos gases formados também serão importantes e, a tecnologia em batelada é a mais adequada para esses ensaios laboratoriais.

O equipamento, é composto por uma fornalha (tubulação principal) disposta horizontalmente, conectada a um conjunto de tubulações secundárias e válvulas. O forno, construído de aço Schedule 80 sem costura (para evitar áreas concentradoras de tensão), tem 760 mm de comprimento; 50,8 mm de diâmetro externo; e, 38,1 mm de diâmetro interno. Soldadas ao longo da fornalha, existem 3 ramificações de aço Schedule 40, com 300 mm de comprimento; 19,05 mm de diâmetro externo; e, 12,7 mm de diâmetro interno. As ramificações estão separadas por 150 mm, de centro a centro. Um termopar tipo K está conectado à extremidade livre de cada ramificação, de modo que a ponta de sua haste esteja localizada exatamente no centro da tubulação principal além do medidor de pressão, conforme Figuras 20 e 21.

3.3.2.1. Aquisição dos dados e controle de temperatura

As temperaturas na fornalha e a pressão interna do gaseificador foram adquiridas por dois dataloggers myPCLab, fabricados pela NOVUS Produtos Eletrônicos, os quais estão conectados a um computador através de cabos USB. O sistema de monitoramento contínuo da temperatura e da pressão consiste, respectivamente, de três termopares tipo K - dois localizados externamente à região das resistências (termopares auxiliares) e um localizado entre as resistências (zona quente), além de um transmissor de pressão relativa 0-60 bar. O registrador foi programado para que as leituras de temperatura e pressão fossem realizadas a cada segundo.

Um compensador PID modelo N1040, fabricado pela NOVUS Produtos Eletrônicos, foi utilizado no controle da temperatura da fornalha. Neste sistema, o controle de temperatura foi feito da seguinte forma: (a) detecção da temperatura na zona quente pelo termopar tipo K

principal; (b) comparação da temperatura medida com o valor desejado (temperatura de referência); e (c) geração de um sinal de controle pelo controlador PID para dois relés de 220 volts, que, quando necessário, acionam as resistências elétricas. No sistema de controle desenvolvido, quando uma tensão de 220 volts era aplicada nos terminais de controle dos relés, a mesma tensão é aplicada ao forno. Quando nenhuma tensão era aplicada aos terminais de controle, as resistências elétricas não eram alimentadas.

3.3.2.2. Análise qualitativa e quantitativa do gás gerado

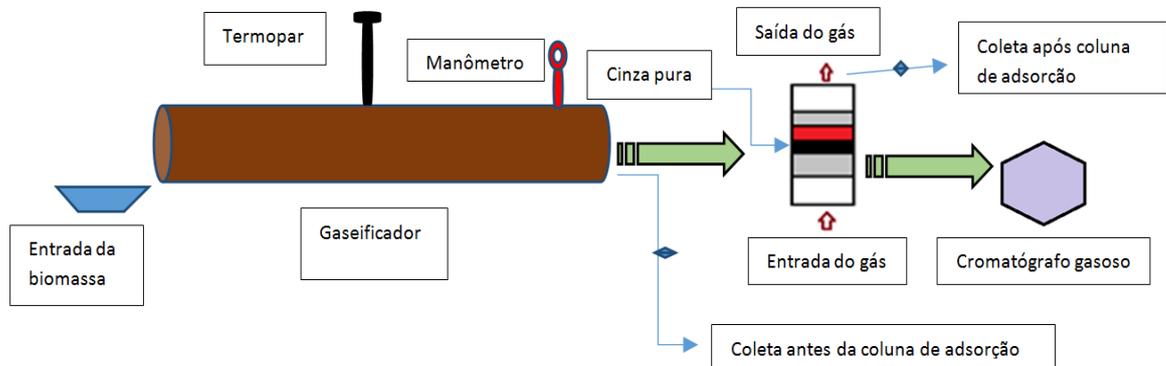
O procedimento experimental iniciou-se com a preparação das amostras. Para a análise qualitativa e quantitativa, isto é, a avaliação do gás H₂S gerado pelas massas das biomassas secas e trituradas. A pesagem da biomassa foi acomodada em um gabarito feito de aço inoxidável. O gabarito era a garantia de que toda a biomassa a ser gaseificada seria injetada na zona quente, sempre no mesmo lugar. Depois de ligado o equipamento, era preciso esperar aproximadamente 30 minutos até que a temperatura do forno atingisse regime estacionário.

Na temperatura pré-determinada do experimento, o gabarito foi introduzido no gaseificador e a biomassa solta na região de zona quente. Em seguida, a porta de injeção (válvula esfera) foi fechada e a biomassa gaseificada durante o tempo do experimento de 3 minutos, pois, neste tempo, ficava constante a pressão. A válvula solenoide permaneceu fechada durante as análises, sendo aberta apenas no momento da coleta do gás em sacos amostradores.

Após cada rodada de gaseificação, foi efetuada uma limpeza do sistema para minimizar a contaminação do gás combustível com os resíduos de ensaios anteriores, assim, mantidas todas as demais válvulas abertas. Apenas quando a temperatura estivesse novamente constante (regime estacionário), uma nova rodada de gaseificação se iniciava. Ver esquema 2.

Neste trabalho, foram utilizados sacos amostradores para a coleta do gás H₂S gerado. Para evitar qualquer contaminação com ar residual, todos os sacos amostradores, antes da coleta do gás, foram conectados a uma bomba de vácuo e o ar foi purgado de seu interior.

Esquema 2 do processo de gaseificação e adsorção:



Procedimento:

- 1ª etapa - as três biomassas secas e trituradas foram pesadas e a quantidade de cada uma foi: 8,39g da casca da uva preta; 8,09g da casca do amendoim; e, 8,21g do bagaço de cana-de-açúcar. As biomassas foram gaseificadas e os gases produzidos coletados e injetados no cromatógrafo gasoso para determinar o percentual do H₂S nos gases produzidos. Cada experimento foi realizado em triplicata para cálculo da média aritmética;

- 2ª etapa: o gaseificador foi acoplado na coluna de adsorção (Figura 22) para que o gás produzido fosse injetado direto na coluna para posterior coleta do mesmo e leitura no cromatógrafo para saber a concentração do H₂S, observando que, foram pesadas novamente as mesmas quantidades das três biomassas da 1ª etapa e, o adsorvente que foi trabalhado nesta etapa foi a cinza pura, por ser in natura e por ser um resíduo direto de uma usina.

- Obs.: o tempo de gaseificação das biomassas foi de 3 minutos; o tempo de contato entre o gás produzido e o adsorvente foi de 5 minutos; a faixa de temperatura de trabalho do gaseificador foi entre 700°C e 715°C e a pressão de trabalho foi de 3,5 kgf.cm⁻².



Figura 22 - Mini gaseificador acoplado a coluna de adsorção
Fonte: UPE – Laboratório de combustível e energia (2015)

3.4. ESTUDO CINÉTICO

O procedimento de ajuste dos modelos não-lineares aos dados experimentais ocorreu através do métodos dos mínimos quadrados. A função implementada, *Isqcurvefit*, faz o uso de dois algoritmos diferentes: região de confiança refletida e Levenberg-Marquard, para o caso em questão, fora utilizado o algoritmo de Levenberg-Marquard buscando-se encontrar os parâmetros para melhor atender as funções não-lineares em relação a disparidade dos dados de saída. A função citada foi utilizada no software MATLAB, versão 2015a.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido a capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente, de uma mistura; essas informações estão atribuídas as características dos adsorventes, descritas a seguir.

4.1. ADSORVENTES

De forma a determinar a capacidade de adsorção dos adsorventes desenvolvidos neste trabalho (Tabela 12), experimentos foram desenvolvidos para caracterizar estes materiais.

Tabela 12 – Preparo dos adsorventes

Numeração	Adsorvente	Método de preparo
01	Cinza pura	-----
02	MgO + cinza	Método de hidratação
03	Cinza tratada 1	Processo hidrotermal
04	Cinza tratada 2	Método sol gel
05	ZnO + cinza	ZnO + cinza
06	CuO + cinza	Cu(NO ₃) ₂ + cinza

4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

As Figuras 23 a 28 mostram os resultados de MEV – EDS dos adsorventes preparados.

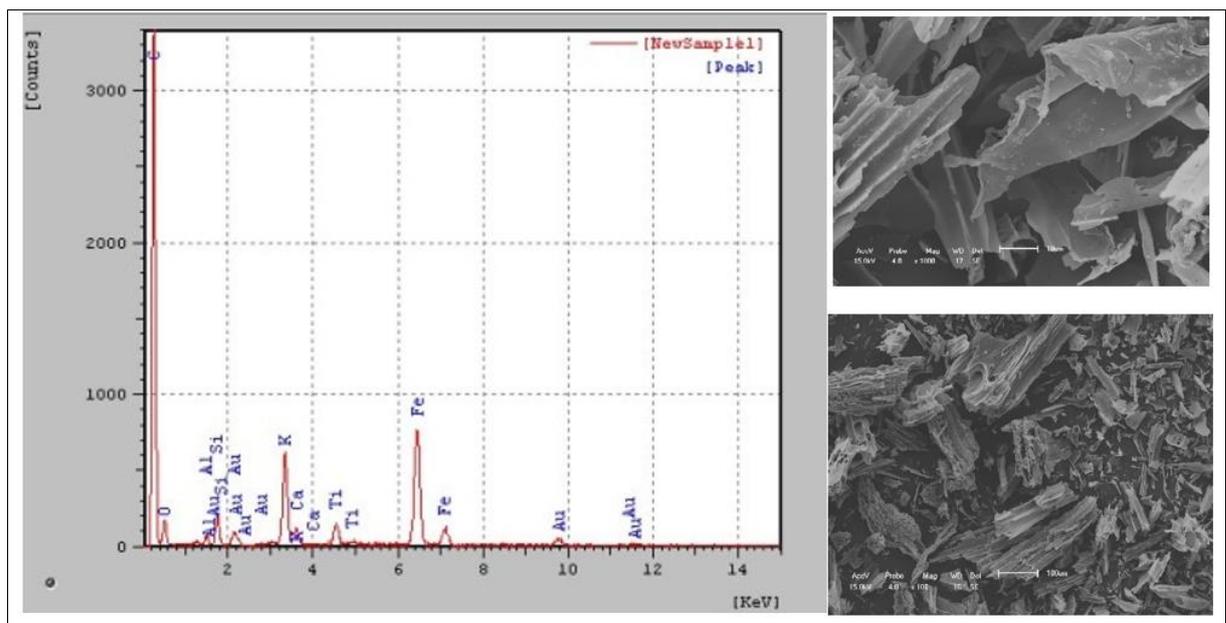


Figura 23 – Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura da cinza pura

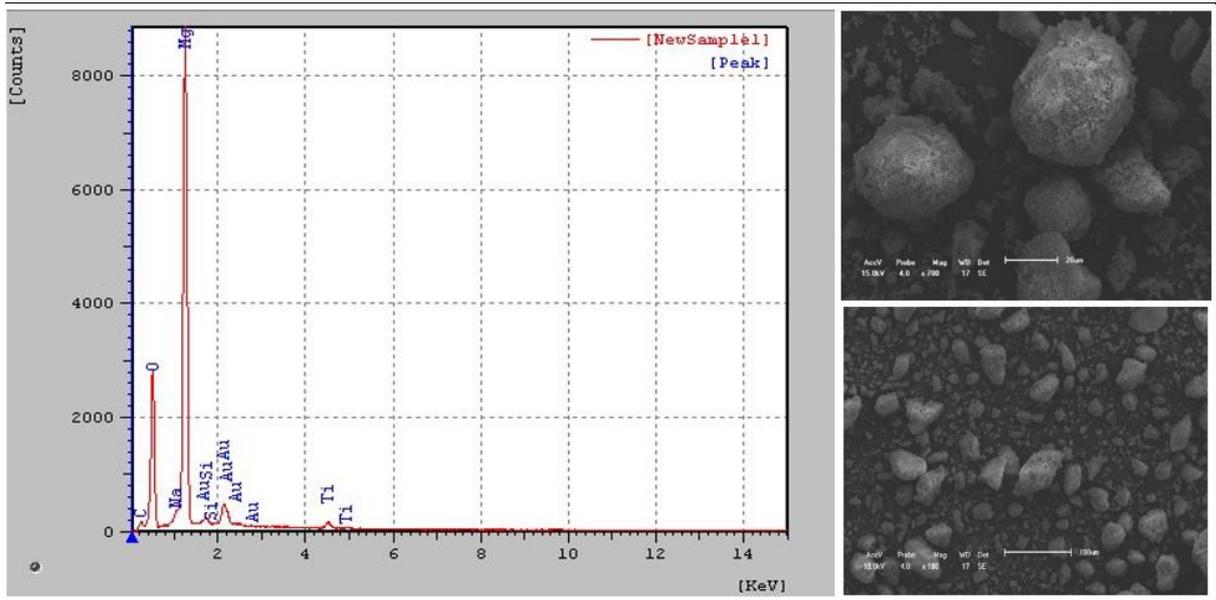


Figura 24 – Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do MgO+cinza

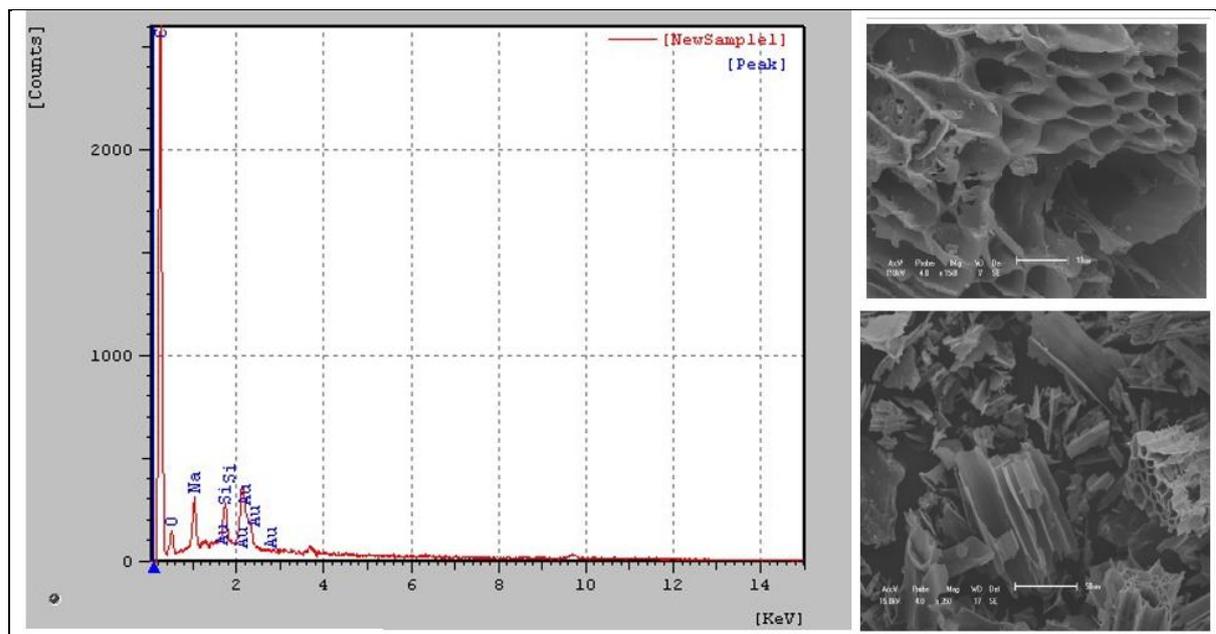


Figura 25 – Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura da cinza tratada 1

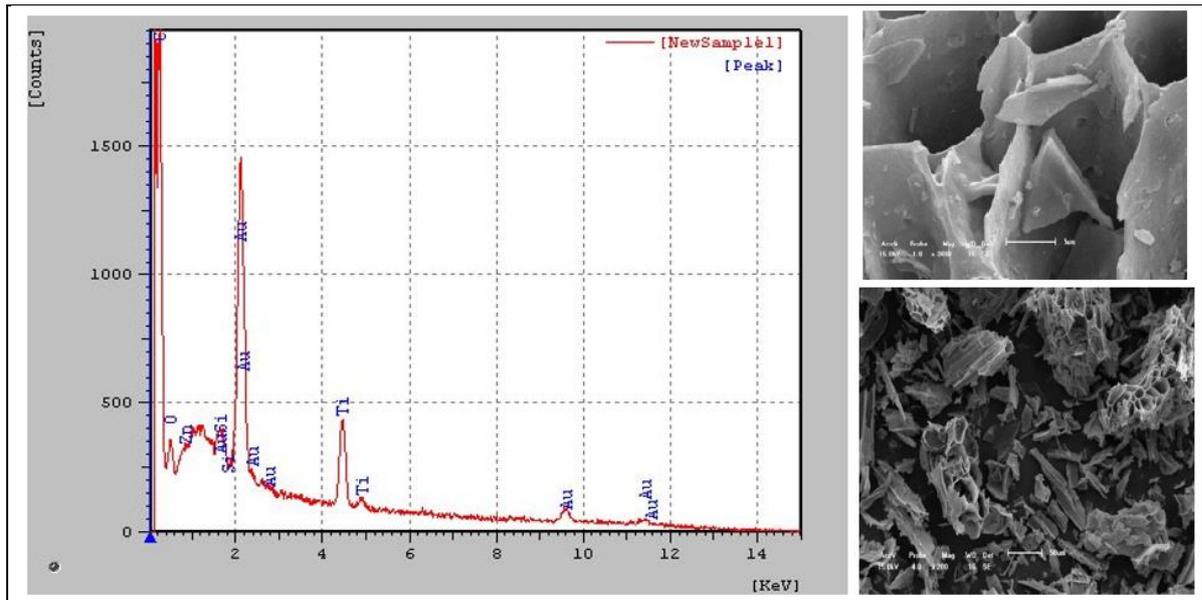


Figura 26 – Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura da cinza tratada 2

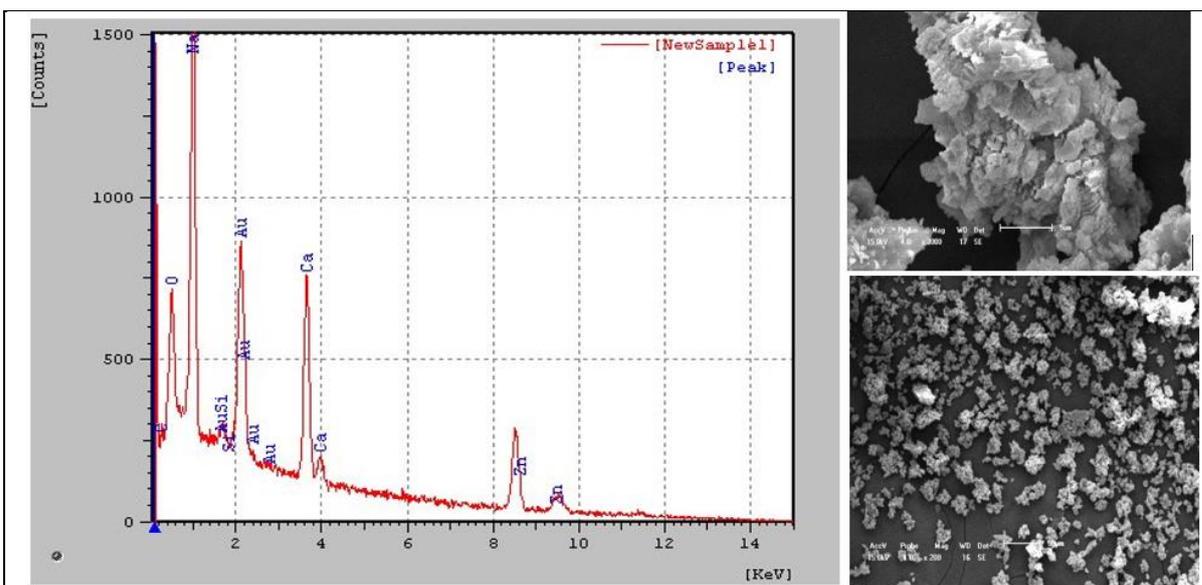


Figura 27 – Espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do ZnO+cinzas

Em relação ao carbono também identificado no EDS da cinza pura, esse elemento está relacionado a materiais lignocelulósicos, de acordo com Subramanian *et al.* (2013) afirmam que as cinzas volantes é uma fonte de carbono não queimado, podendo formar materiais carbonosos, onde são preparados em carbono porosos usados como adsorventes e servem de suporte de catalisadores para remoção de compostos orgânicos voláteis.

A morfologia da Figura 24 do MgO+cinza pura revelou que o material preparado apresenta-se na forma de esferas sólidas e ocas, denominadas cenoesferas, de acordo com o estudo de Cacuro (2015) quando óxidos de diferentes metais se agregam, como por exemplo, K₂O, MgO, P₂O₅ e CaO, a porosidade aliada com estes componentes permitem utilização como adsorventes. É verificado também que a dopagem deste adsorvente foi bem executada, pelo EDS, fica visível o Magnésio.

Blisset e Rowson (2012) estudaram em seus trabalhos que as cenoesferas são partículas magnéticas, suas cinzas são finas com formato esférico na natureza. Os mesmos autores também explicam que por causa do aumento da quantidade de porosidade de uma amostra dopada, talvez possa ocasionar que a sua área superficial seja consideravelmente menor do que a amostra original.

A morfologia da Figura 25 da cinza tratada 1, revelou que essa cinza teve predominância de formas irregulares em diferentes tamanhos, de acordo com Deer *et al.* (1992), a sílica é responsável por cinzas apresentarem estruturas variadas, denominado de polimorfismo, e essa característica é devido provavelmente a presença de quartzo, tridimita e cristobalita.

Na análise do EDS da cinza tratada 1, percebe-se a evidência de grande quantidade de carbono, devido à natureza da cinza ser material lignocelulósico, de acordo com o trabalho de Izidoro *et al.* (2012), cinzas com elevado teor de carbono não queimado contribuem para os elevados valores de perda por ignição e alta área superficial, que juntos valorizam o processo de adsorção.

A morfologia da cinza tratada 1 também apresentou poros bem desenvolvidos e mais homogêneos, de acordo com o estudo de Blisset e Rowson (2012), essas características são originadas da síntese hidrotérmica que tende a desenvolver adsorventes, podendo conseqüentemente aumentar o tamanho do poro e deixar o material hidrotermicamente mais estável.

A morfologia da Figura 26 da cinza tratada 2, identificou predominância de formas irregulares e de tamanhos variados, de acordo com Deer *et al.* (1992) a sílica é a responsável

pelo polimorfismo e Doudart de la Grée *et al.* (2016) explicam que essa distribuição de partículas está relacionada com a forma de agulha.

No EDS da cinza tratada 2 apresenta uma grande quantidade de carbono, que segundo o estudo de Izidoro *et al.* (2012), esse elevado teor de carbono não queimado contribuem com altos valores de perda por ignição e alta área superficial, aumentando a capacidade de adsorção do material.

O método sol gel (cinza tratada 2) foi desenvolvido nesta metodologia e introduziu o metal titânio, na forma de titanato de tetra-n-butilo, como evidenciado no EDS da Figura 26. De acordo com Cruz (2001), o método sol gel é desenvolvido para facilitar a entrada de traços de elementos numa dopagem tendo o controle do processo químico fundamental, porque é possível obter materiais “sob medida”, por exemplo, e controlar o volume e distribuição dos poros.

A morfologia da Figura 27 do ZnO+cinza pura, revelou uma modificação estrutural quando comparada com a cinza pura, verificando o aparecimento do zinco como também grandes quantidades de sódio e cálcio e, que esses cátions geram estruturas abertas. De acordo com o EDS, esse mudança provavelmente originou as cenoesferas que, em concordância com o trabalho de Cacuro (2015) devido à formação dos óxidos destes elementos.

A amostra do ZnO+cinza, neste método foi submetida a calcinação onde ocorreu a mudança do formato de agulhas tendendo para esféricas e, segundo Lee *et al.* (2010) em seus estudos explicam que quando uma amostra pura (cinza), após ser dopada com metais e serem submetidos a calcinação podem apresentar morfologia diferente da original.

A morfologia da Figura 28 do CuO+cinza pura, identificou uma modificação estrutural quando comparada com a cinza pura, apresentando morfologia mais regular que provavelmente foi devido a agitação e aquecimento com a dopagem do nitrato de cobre. De acordo com o trabalho de Souza *et al.* (2012), quando seus materiais foram submetidos a agitação e aquecimento ocorreram mudanças morfológicas similares as encontradas neste trabalho.

Percebe-se na morfologia da Figura 28 do CuO+cinza pura a união de placas resultantes em um aglomerado de estruturas de tamanhos variados. De acordo com o trabalho de Medeiros *et al.* (2014), possivelmente essas pequenas placas rearranjadas desta forma são resultantes das atrações de forças de Van der Waals, favorecendo o processo de adsorção.

4.1.2. Difração de raios-X

A composição mineralógica das cinzas depende de fatores geológicos relacionados com o plantio, tipo de biomassa e as condições de combustão, que podem ser estabelecida por difração de raios X (DRX). As Figuras 29 a 34 apresentam os difratogramas de raios X dos adsorventes desenvolvidos.

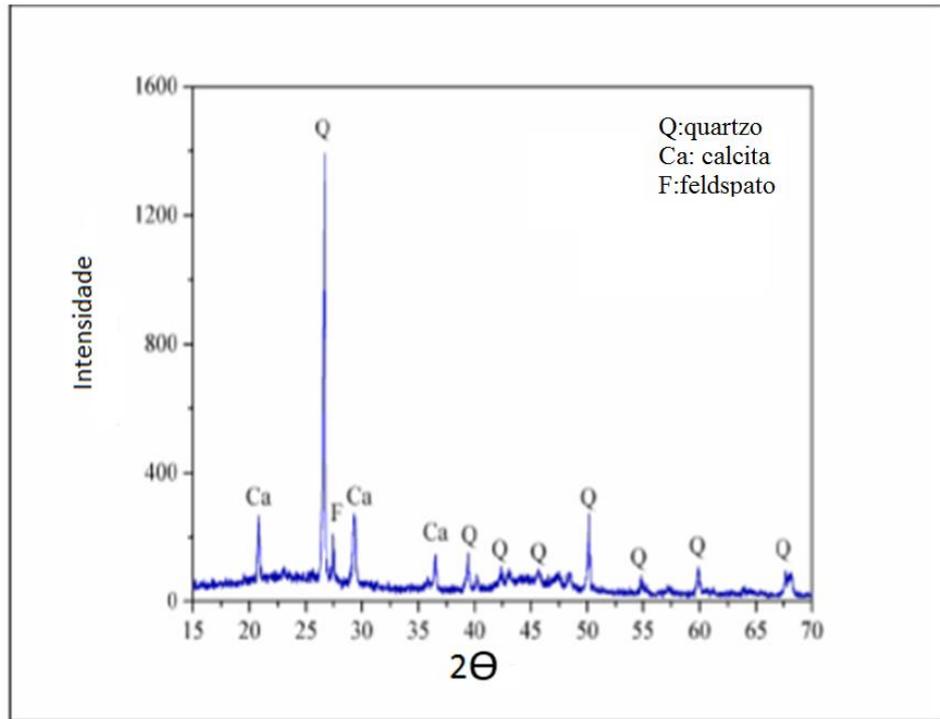


Figura 29- Difratograma de raios-x da cinza pura

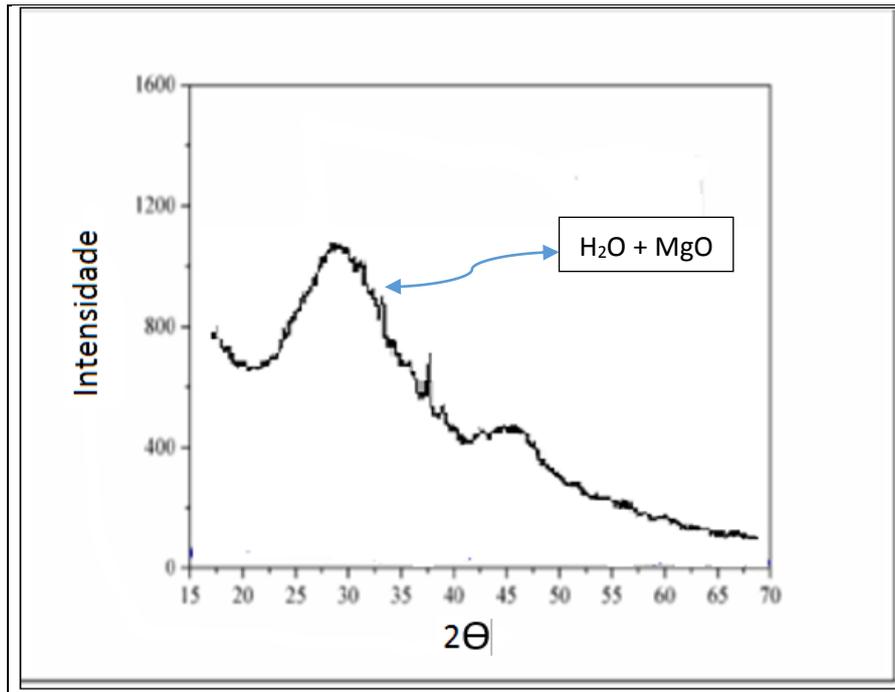


Figura 30 - Difratoograma de raios-x do MgO + cinza

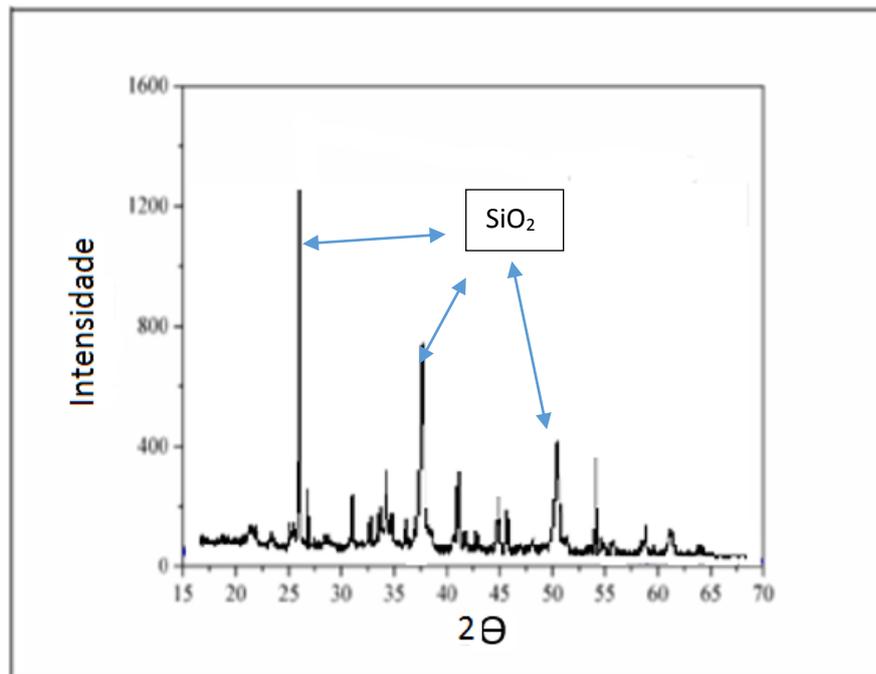


Figura 31 - Difratoograma de raios-x da cinza tratada 1

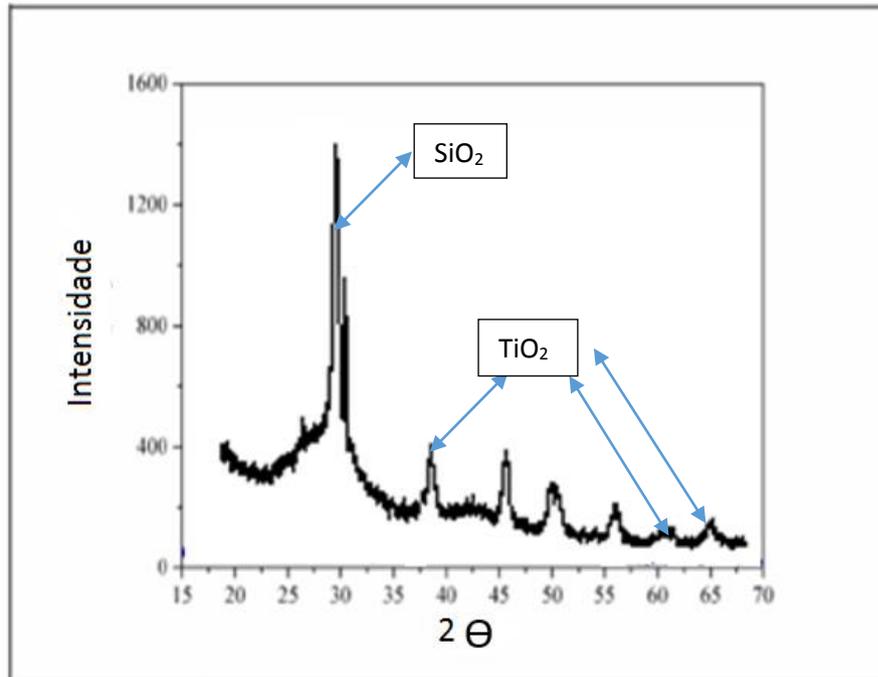


Figura 32 - Difratoograma de raios-x da cinza tratada 2

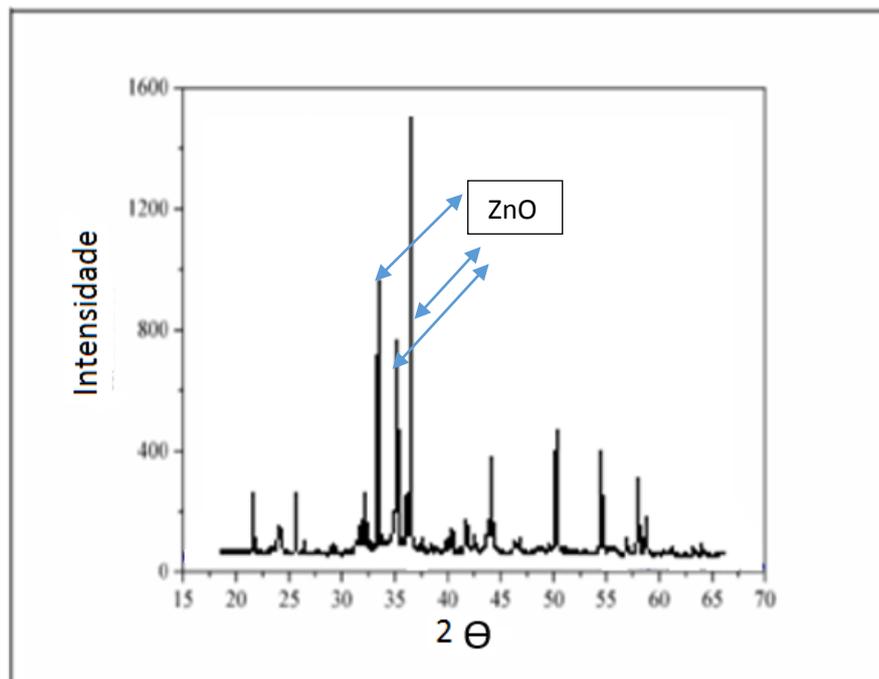


Figura 33 - Difratoograma de raios-x do ZnO + cinza

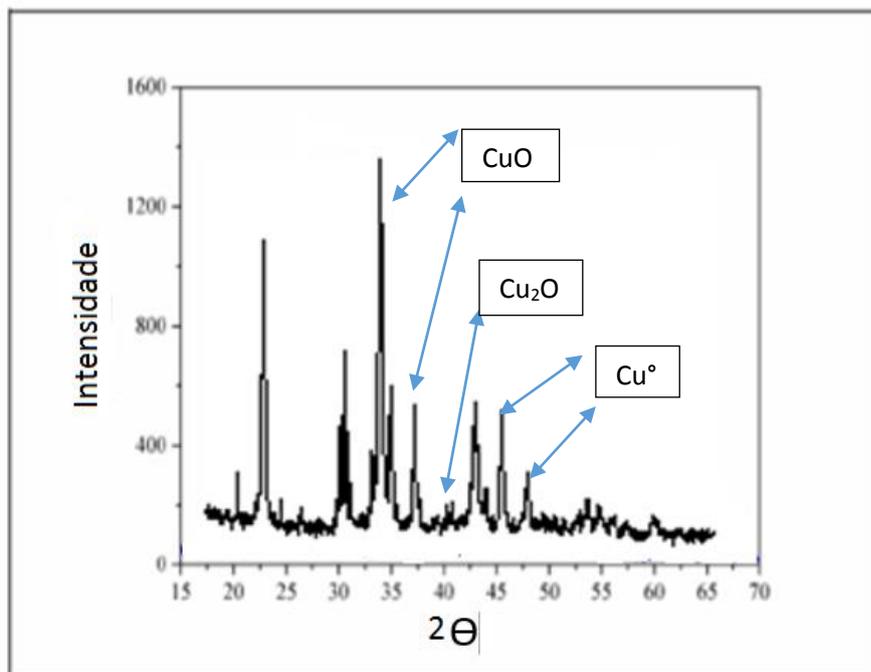


Figura 34 - Difratograma de raios-x do CuO + cinza

O DRX da Figura 29 da cinza pura mostra a cristalinidade da cinza pura resíduo do bagaço de cana-de-açúcar de origem brasileira, foi verificada presença em sua composição química do dióxido de silício. De acordo com os estudos de Dias (2013), Cordeiro (2008) e Frías *et al.* (2011) nas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar de origem brasileira, predominam as presenças de quartzo e de cristobalita, que embora apresentem estruturas cristalinas diferentes, apresentam em sua composição química o dióxido de silício. Sales e Lima (2010) estudaram as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e identificaram a elevada presença de SiO₂ devido à adsorção do silício a partir do solo, através da raiz e a sua retenção entre a cutícula e a parede celular da planta da cana-de-açúcar, como um mecanismo de defesa contra os fungos patogênicos, assim como também pela mistura das mesmas com o solo quando extraídas dos fornos.

O DRX da Figura 30 do MgO+cinzas identificou a cristalinidade da cinza dopada com magnésio, nela percebe-se picos com intensidades e bem largos, provavelmente deve-se a adsorção de água e da própria dopagem com o metal, que de acordo com os trabalhos de Araújo (2011) e Souza (2010), quando seus materiais foram dopados com MgO ocorreram intensos picos ocasionando a presença de sítios básicos em sua superfície devido ao metal, da própria agitação no preparo do adsorvente como pela presença da água adsorvida pelo material. Guerra (2011) estudou materiais que apresentam cadeias ligadas por cátions intersticiais, como o sódio, potássio, cálcio e magnésio, que geram estruturas abertas, com

grandes canais, nos quais a água e outras moléculas podem se alojar facilmente, desta forma pode-se tornar processos como adsorção fáceis de acontecer.

O DRX da Figura 31 da cinza tratada 1 identificou a cristalinidade do material que também evidenciou em sua composição química dióxido de silício. A mudança ocorrida em relação à cinza pura está na intensidade e na variedade dos picos, essa modificação provavelmente foi ocorrida devido ao processo hidrotérmico, que de acordo com os estudos de Blisset e Rowson (2012), compostos minerais como os aluminossilicatos (SiO_2 e AlO) presente nas cinzas de biomassa modificam a estrutura natural do composto original por síntese hidrotérmica, o que facilita as propriedades adsorptivas. Silva *et al.* (2008) explicam em seu trabalho que a intensidade dos picos pelo processo hidrotermal, provavelmente, deve-se ao aparecimento de canais vazios internos que permitirá o acesso a moléculas específicas para que possa ocorrer taxas de difusão rápida que deixarão o material particularmente adequado para o processo de adsorção. Essas canais vazios também podem ser observadas na Figura 25 do MEV-EDS.

O DRX da Figura 32 da cinza tratada 2 revela a cristalinidade do material que também revelou em sua composição química dióxido de silício e titânio, pois, foi utilizado no procedimento titanato de tetra-n-butilo como precursor. A mudança ocorrida em relação a cinza pura foi no alargamento e intensidade dos picos, que de acordo com o trabalho de Costa *et al.* (2006), apresentando um difratograma similar, observou que o titânio é originário da fase única e cristalina do anatásio e o silício do próprio processo da cinza, explicando que o alargamento dos picos também ocorridos deve-se ao método sol gel, que é indicativo de características nanométricas das partículas do pó de TiO_2 . Ainda de acordo com o método sol gel, Costa *et al.* (2006) esclarece que as modificações nas propriedades dos adsorventes, podem apresentar alta área superficial e tamanho de partículas controladas em escala nanométrica, alta homogeneidade química e fase com composição química estável, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para a realização. Pode ser verificado o TiO_2 na Figura 26 do MEV-EDS.

O DRX da Figura 33 do ZnO +cinza pura apontou a cristalinidade do material com picos relacionados à composição química óxido de zinco, provavelmente entre os picos 30° e 40° , indicativo da formação do óxido cristalino. O estudo de Santos *et al.* (2010) apresentaram em seu difratograma picos relacionados ao ZnO predominando o material wurtzita, comprovando que a síntese com o zinco obteve um bom nível de cristalinidade e uniformidade no tamanho das partículas. Também revelado na Figura 27 do MEV-EDS.

O DRX da Figura 34 do CuO+cinza pura revelou a cristalinidade do material dopado com o cobre. Observando os picos, pode-se atribuí-los a uma mistura de cobre metálico Cu^0 pelos picos de 43° a 50° , óxido cúprico CuO pelo picos de alta intensidade de $35,7^\circ$ a $38,5^\circ$ e óxido cuproso Cu_2O ao pico $39,7^\circ$. O resultado da difração para este adsorvente indica ter boa distribuição do íon cobre nas cavidades da estrutura cristalina. Navarro *et al.* (2005) utilizaram cobre em seus trabalhos, obtendo resultados similares, explicando que provavelmente exista ainda possibilidades de encontrar cristais de cobre com tamanho inferior a 4 nanômetro que não seriam detectados pelos raios x.

4.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR).

Segundo Haack (2010), a interpretação dos espectros é feita num primeiro momento pelo perfil do espectro e presença de bandas características principais de Grupos Funcionais. As Figuras 35 a 40 identificaram os espectros do infravermelho dos adsorventes preparados.

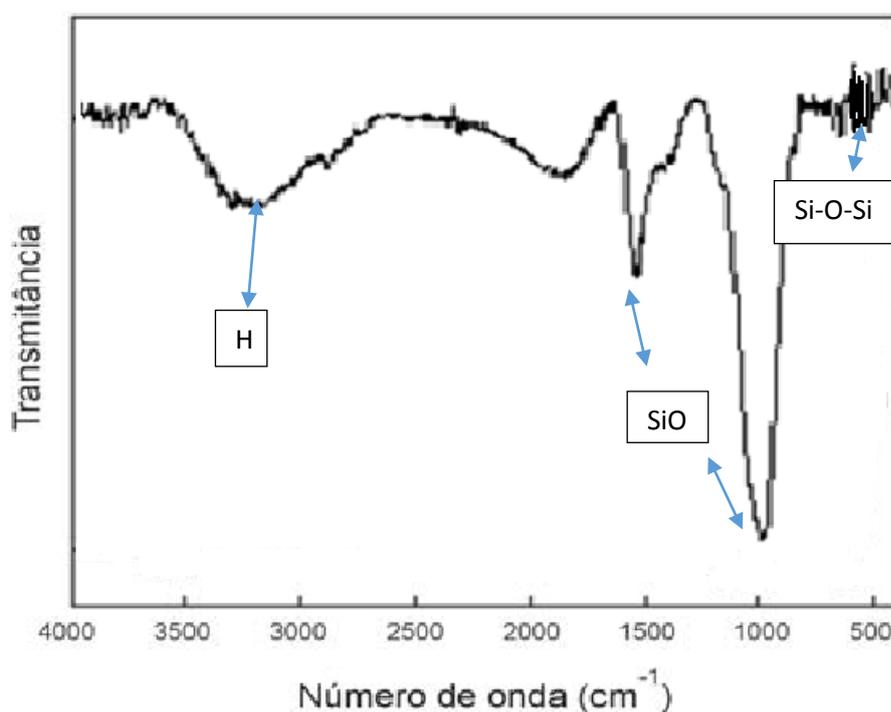


Figura 35 – Espectro infravermelho da cinza pura

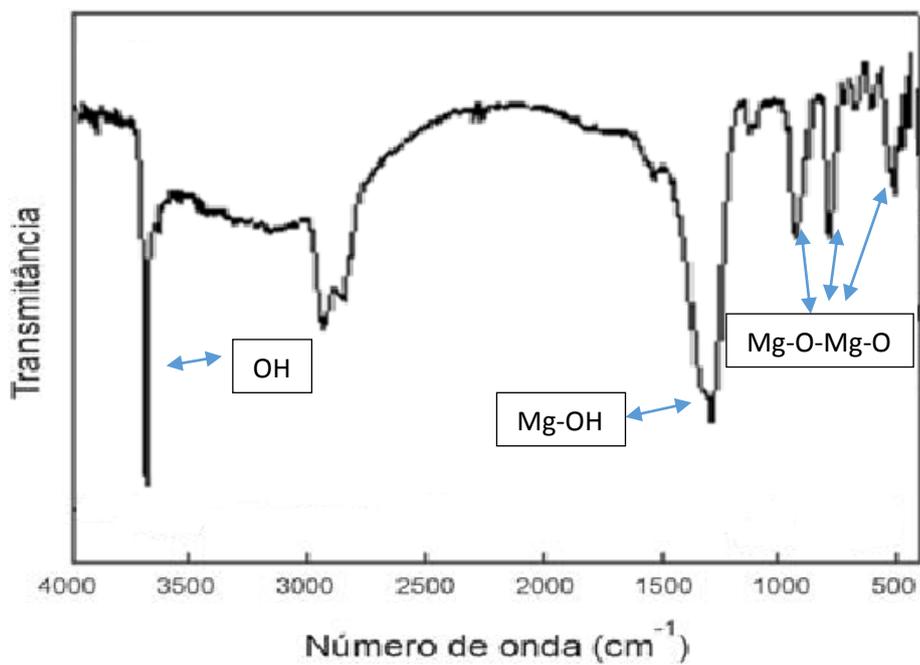


Figura 36 – Espectro infravermelho do MgO + cinza

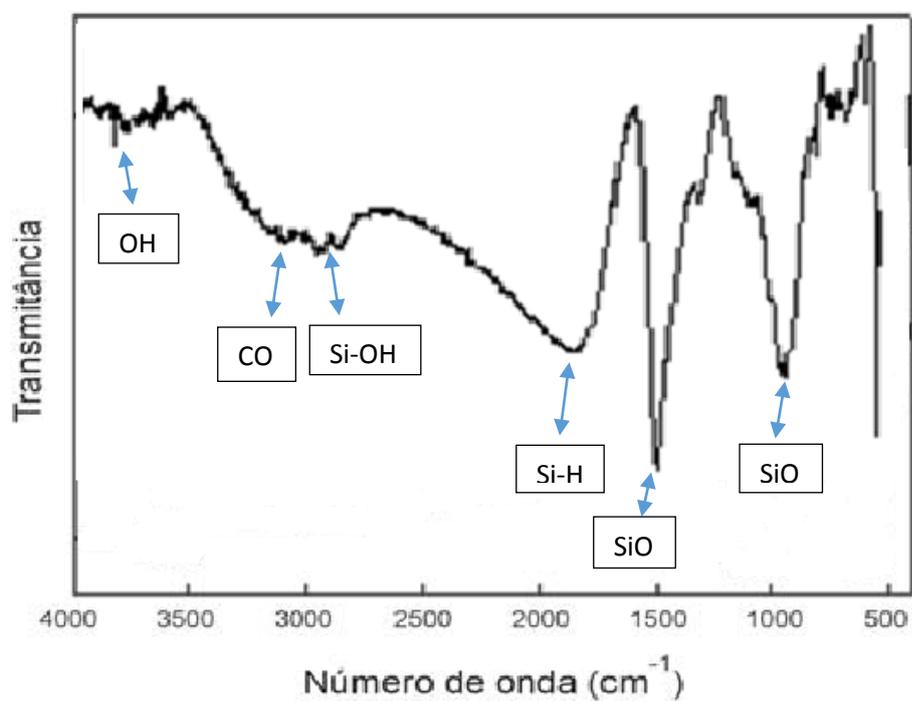


Figura 37 – Espectro infravermelho da cinza tratada 1

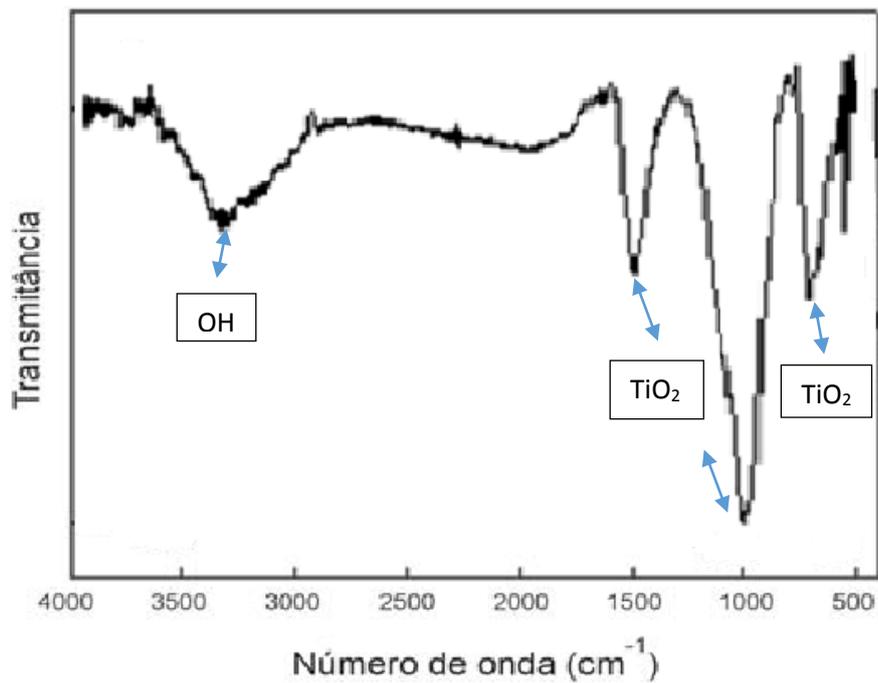


Figura 38 – Espectro infravermelho da cinza tratada 2

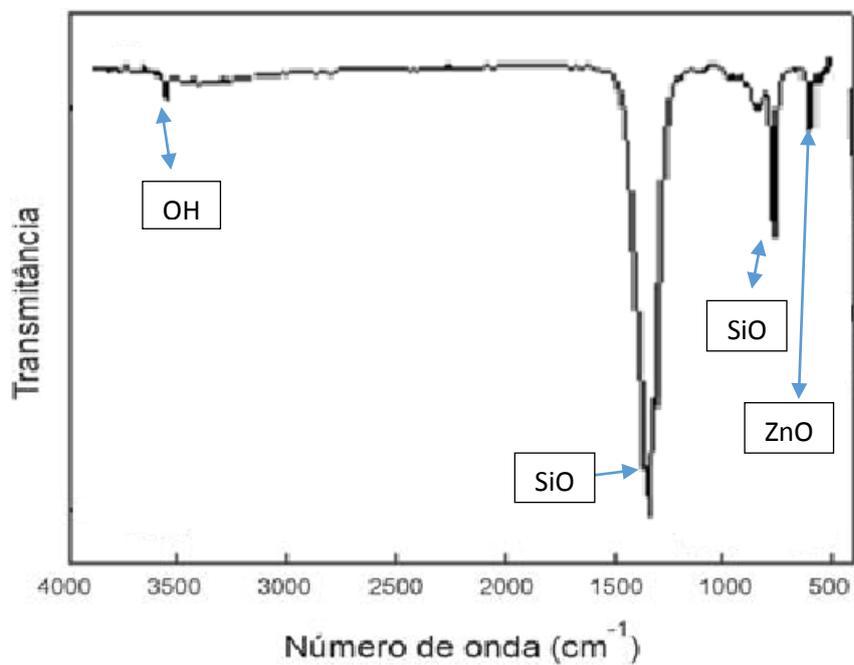


Figura 39 - Espectro infravermelho do ZnO + cinza

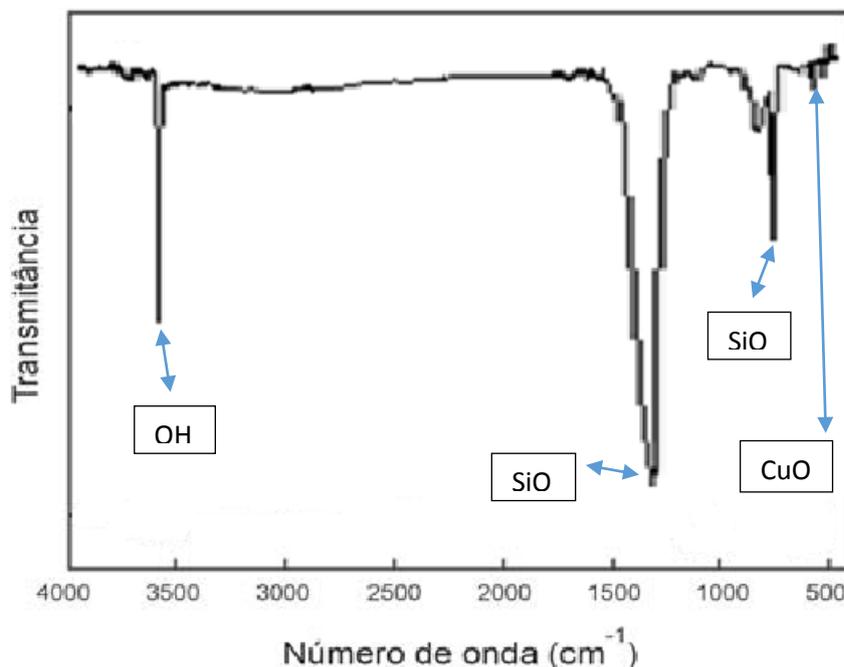


Figura 40 - Espectro infravermelho do CuO + cinza

No espectro da Figura 35 da cinza pura é possível observar uma banda larga pouco definida entre $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ que indica presença de hidrogênio, provavelmente referente a água, de acordo com o trabalho de Dias (2013) que obteve resultados similares. Os picos entre $1500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ são característicos do SiO, quanto ao pico 500 cm^{-1} é originado por vibrações angulares da ligação Si-O-Si o que comprova o teor de sílica, em comparação ao trabalho de Tashima (2006) que também encontrou bandas de silício semelhantes com esse trabalho.

No espectro da Figura 36 do MgO+cinza, foram observados grupos na superfície da partícula de picos de absorção em $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ que são atribuídos à vibração de alongamento e de flexão de grupos OH. As bandas que apareceram nas baixas frequências de 873 e 592 cm^{-1} , são correspondentes ao alongamento da vibração da ligação Mg-O-Mg-O-. Além disso, a banda na faixa de 1458 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação Mg-OH. Este revelou que um número de grupos OH residuais a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ permaneceu sobre a superfície das partículas de MgO, embora tinha sido calcinado. Esta pode ser uma das razões pelas quais se revelou picos mais largos e com menor intensidade, resultados esses que apresentam concordância ao trabalho de VU *et al.* (2015).

No espectro da Figura 37 da cinza tratada 1, a presença dos picos entre 3500 a 3000 cm^{-1} são carbonos ligado a oxigênios, enquanto as vibrações da ligação com a sílica, por exemplo, Si-H fica em torno de 2000 cm^{-1} , as frequências de deformação axial de Si-H aumentam quando um grupo eletronegativo se liga ao silício. As vibrações de deformação axial de O-H do grupo Si-OH ocorrem na mesma região dos álcoois, entre $3000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$.

Bandas intensas atribuídas a Si-O ocorrem em 1500–830 cm^{-1} , resultados similares foram encontrados no trabalho Silverstein *et al.* (2012).

No espectro da Figura 38 da cinza tratada 2, foi observado o alongamento dos picos de TiO_2 . Foram observados três eventos entre 1500 e 500 cm^{-1} que correspondem às ligações O-Ti-O da fase anatásio cristalino. Possivelmente, ocorreu uma polimerização que prossegue através de reações inorgânicas ligados aos grupos hidroxila (-OH-, 3500 a 3000 cm^{-1}). O terminal das hidroxilas podem ser adjacentes e ligados com hidrogênio uns aos outros ou isolado. Os grupos -OH- não são estáveis a elevadas temperaturas: eles podem condensar um com o outro causando desidroxilação (uma modificação superficial do adsorvente gerando novos materiais para novas aplicações. Assim, na reação $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, os íons de titânio produzidos podem adsorver moléculas de água ligadas por coordenação a baixas temperaturas. A desidroxilação da superfície deixa coordenativamente oxigênio insaturados (-Ti-O) e íons de titânio (-Ti), que podem formar Ti-O-Ti como pontes com superfície de íons vizinhos; estudos que encontram-se em concordância ao trabalho de Mali *et al.* (2011).

Para os espectros da Figura 39 do ZnO+cinza e da Figura 40 CuO+cinza, a explicação mais provável é que um número de complexos estáveis e instáveis de tipos de óxido de metais sintetizados através de reações da matriz do metal (M), reagindo com o O_2 reflete numa grande variedade de resultados a partir das bandas de 1120 a 920 cm^{-1} . Assim, estes resultados parecem sugerir que a carga negativa do O_2 pode ser variada continuamente alterando o metal. Como as bandas apresentadas nestas duas figuras são de compostos inorgânicos, alguns óxidos de metais sintetizados, não absorvem a radiação na região entre 4000 e 600 cm^{-1} , pois é na região entre 200 e 10 cm^{-1} que se observa a maioria dos compostos inorgânicos na radiação infravermelha. Na verdade, existe uma relação linear entre a afinidade de elétrons e dos íons, em geral, a ligação MM (metal-metal) aparecem na região de baixa frequência (250-100 cm^{-1}) porque estas ligações são relativamente fracas e as massas de metais são relativamente grandes, assim, como Nakamoto (2009) também em suas pesquisas encontrou resultados similares.

Nyquist e Kagel (1971) explicam em seus trabalhos que na obtenção de espectros infravermelhos de materiais inorgânicos, surge uma complicação experimental de uma possível reação química (troca catiônica) entre o composto inorgânico e o infravermelho do material de suporte.

4.1.4. Análise de caracterização textural dos adsorventes (Brunauer-Emmett-Teller, BET)

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise de BET dos adsorventes estudados.

Tabela 13- Resultados do BET dos adsorventes estudados

Adsorventes	Área específica (g.m^{-2})	Diâmetro do poro (Å)	Volume total do poro (g.cm^{-3})	Característica
Cinza pura	89	45	0,08	Mesoporosa
MgO + cinza	32	109	0,15	Mesoporosa
Cinza tratada 1	81	47	0,07	Mesoporosa
Cinza tratada 2	431	51	0,33	Mesoporosa
ZnO + cinza	50	48	0,05	Mesoporosa
CuO+ cinza	28	67	0,05	Mesoporosa

A adsorção gasosa está relacionada com a área da superfície do poro e a análise de BET de acordo com Pécora *et al.* (2014) é a melhor evidência para determinar o desempenho da adsorção.

Os adsorventes estudados na Tabela 13, apresentaram ter características mesoporosas, área superficial e diâmetro de poros médios, com isso, possibilitando a adsorção do adsorvato H_2S mais facilmente, por ser uma molécula pequena, corroborando com os resultados apresentados por Itaya *et al.* (2009) materiais mesoporosos e macroporosos têm uma maior capacidade de adsorção quando o adsorvato é um gás, por possuírem elevada área superficial interna.

4.1.5. Análise de distribuição dos poros (Barrett – Joyner – Halenda, BJH)

O método BJH foi aplicado para determinar a distribuição dos poros. O principal estudo de adsorção para medidas de tamanhos e distribuição dos poros faz uso da equação de Kelvin, que relaciona a pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás e assumindo o esvaziamento do líquido contido nos poros com decréscimo da pressão (ROCHA, 2009). Figuras 41 a 46 revela a distribuição dos poros dos adsorventes.

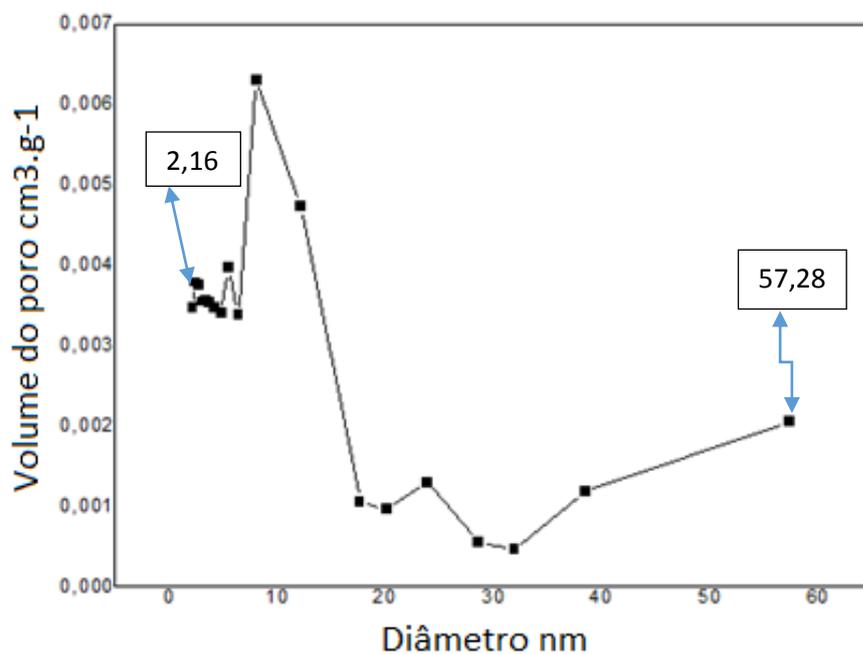


Figura 41 - Distribuição do tamanho de poros da cinza pura

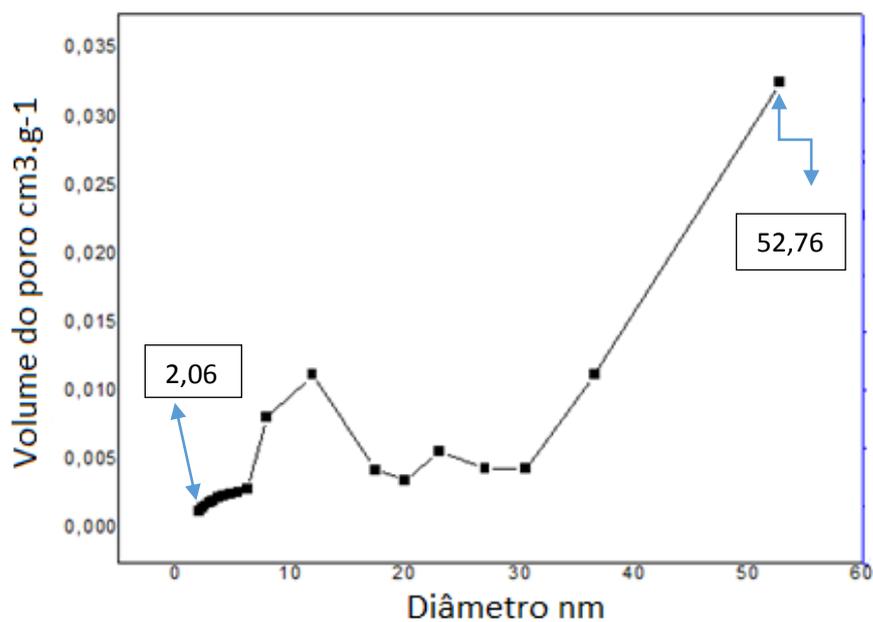


Figura 42 - Distribuição do tamanho de poros do MgO + cinzas

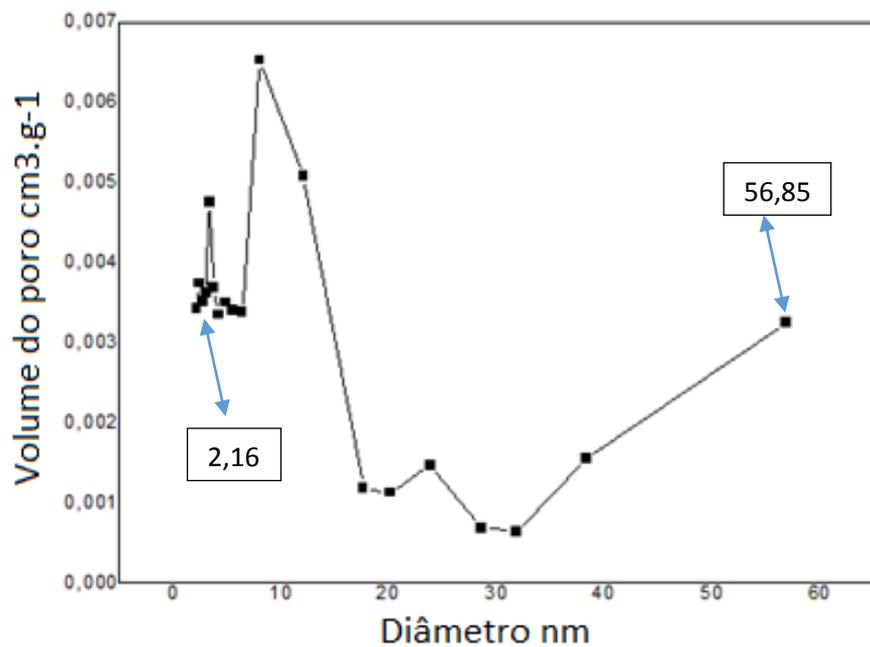


Figura 43 - Distribuição do tamanho de poros da cinza tratada 1

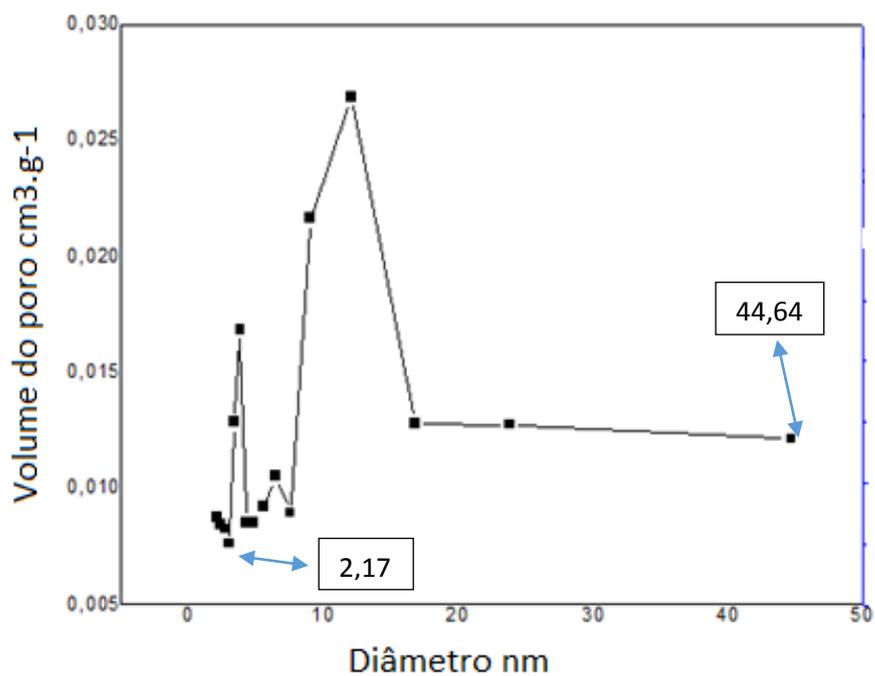


Figura 44 - Distribuição do tamanho de poros da cinza tratada 2

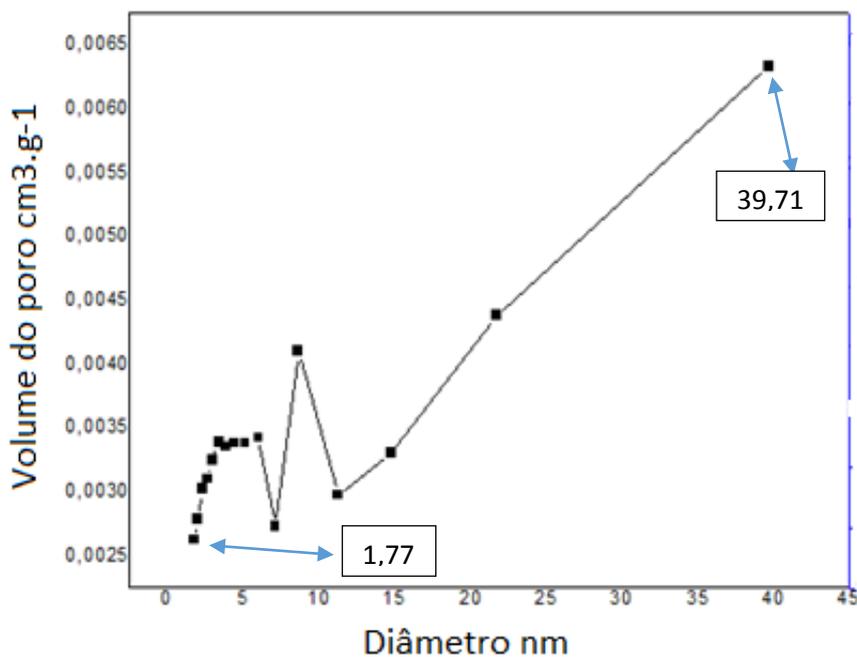


Figura 45 - Distribuição do tamanho de poros do ZnO + cinzas

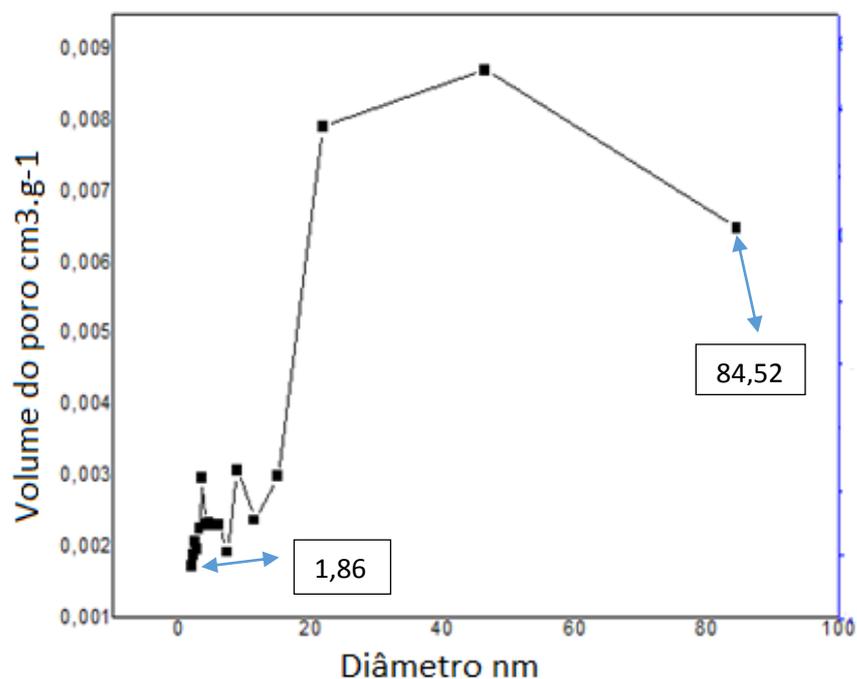


Figura 46 - Distribuição do tamanho de poros do CuO + cinzas

As Figuras 41 a 46 apresentaram as faixas dos adsorventes estudados na ordem apresentada:

- Cinza pura apresentou faixa de diâmetro do poro 2,16 – 57,28 nm.
- MgO+cinza apresentou faixa de diâmetro do poro 2,06 – 52,76 nm.

- Cinza tratada 1 apresentou faixa de diâmetro do poro 2,16 – 56,85 nm.
- Cinza tratada 2 apresentou faixa de diâmetro do poro 2,17 – 44,64 nm.
- ZnO+cinza apresentou faixa de diâmetro do poro 1,77 – 39,71 nm.
- CuO+cinza apresentou faixa de diâmetro do poro 1,86 – 84,52 nm.

De acordo com os resultados dos adsorventes que revelaram características mesoporosas, que os mesmos possuem uma área superficial média de acordo com a análise de BET, provavelmente, terão uma elevada área superficial interna em um volume limitado, por isso, o aparecimento de muitos poros de diâmetros médios e uma boa distribuição do tamanho dos poros que influenciam no processo de adsorção.

4.1.6. Isotermas de adsorção

As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida em uma determinada temperatura e, tem sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois, dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade particular (NASCIMENTO *et al.*, 2014a). As Figuras 47 a 52 representam as isotermas dos adsorventes estudados.

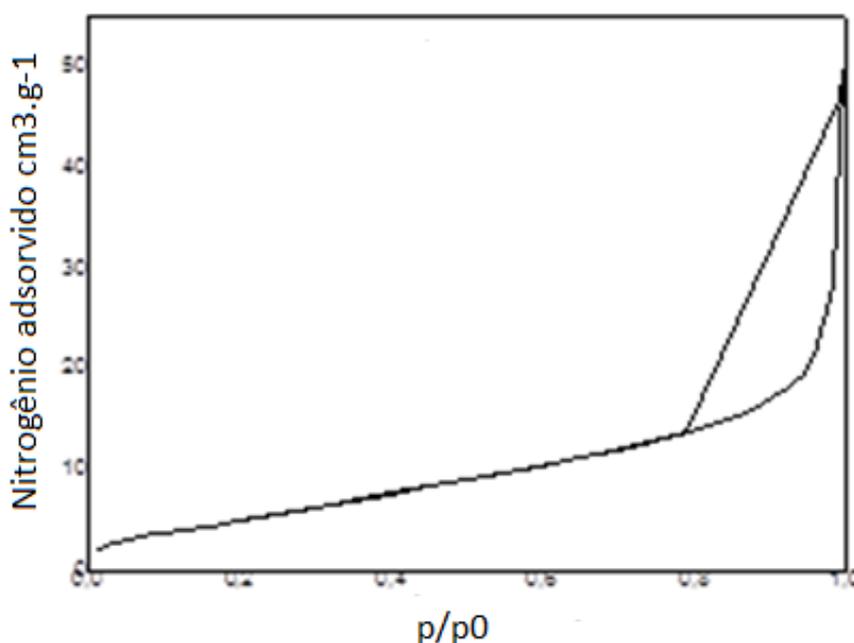


Figura 47 – Isotermas de adsorção da cinza pura

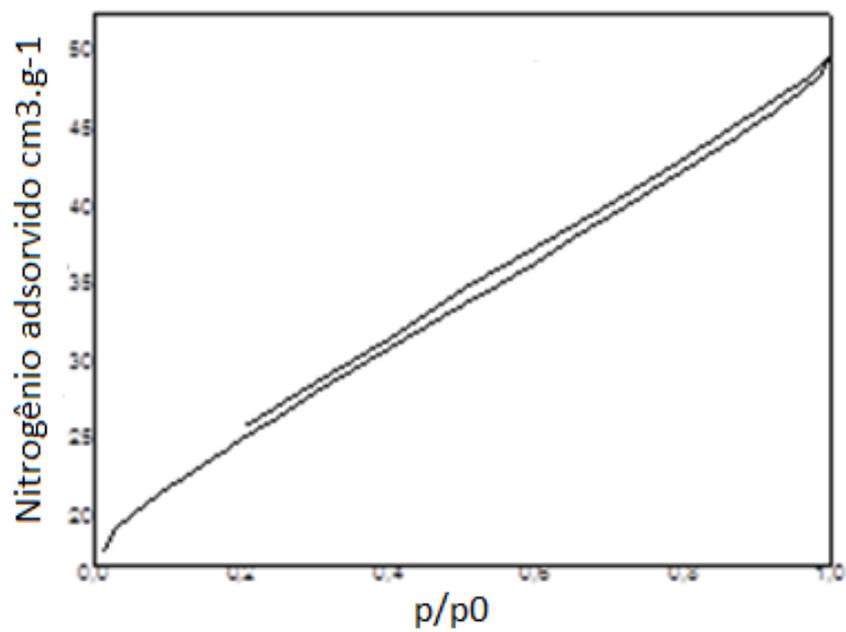


Figura 48 – Isothermas de adsorção do MgO + cinza

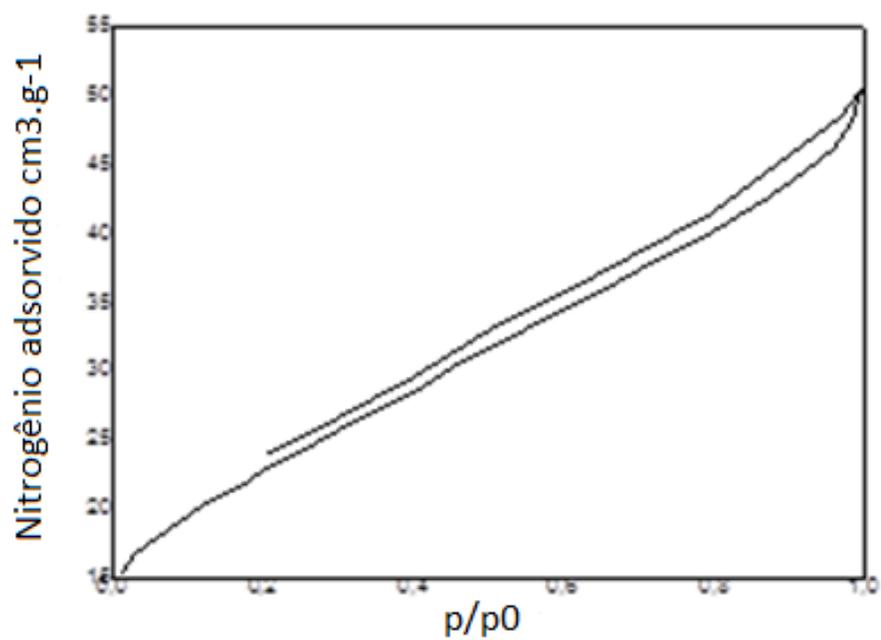


Figura 49 – Isothermas de adsorção da cinza tratada 1

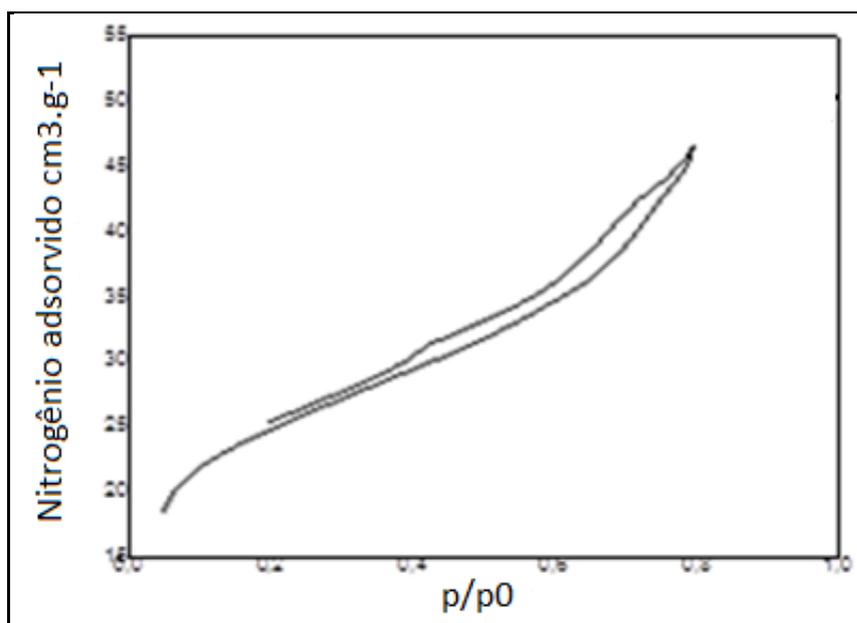


Figura 50 – Isothermas de adsorção da cinza tratada 2

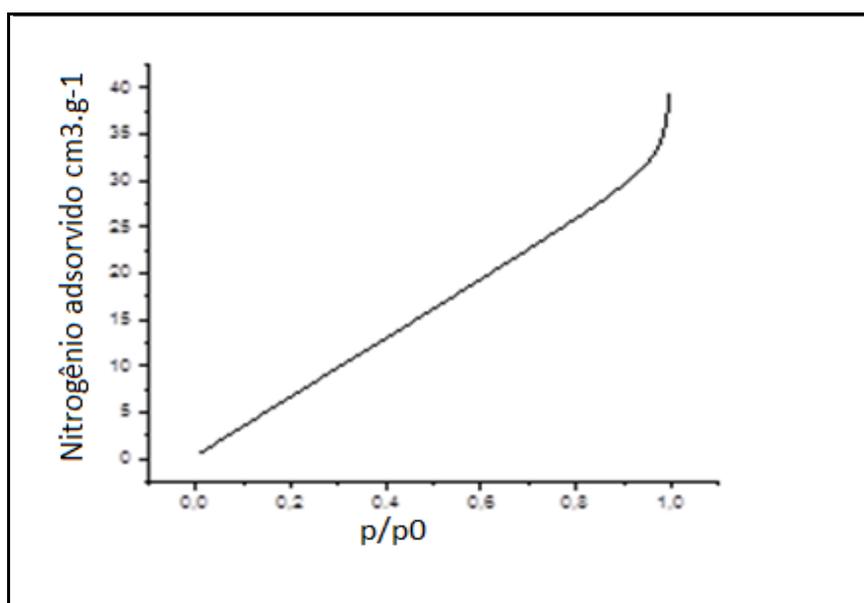


Figura 51 – Isothermas de adsorção do ZnO + cinza

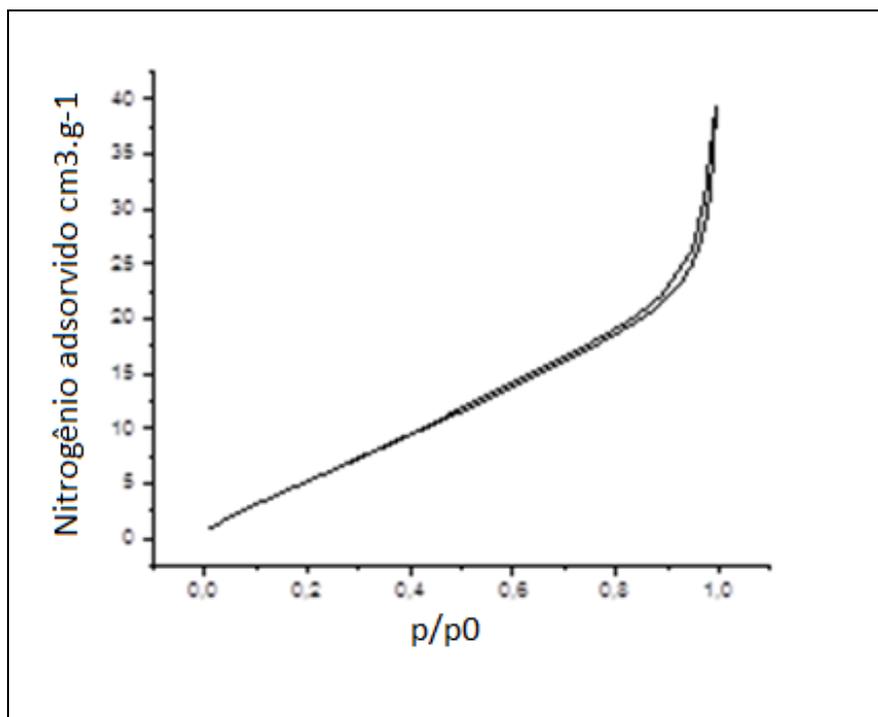


Figura 52 – Isotermas de adsorção do CuO + cinza

A histerese natural ocorrida nos adsorventes estudados foi ocasionada pelo formato interno e condensamento do gás nos poros, em partículas heterogêneas, esferoidais de tamanho uniforme, compactas ou aglomeradas. Na histerese da Figura 47 da cinza pura o ramo da inclinação da adsorção e dessorção é quase vertical, indicando que os poros tem seções estreitas e largas e possíveis canais comunicantes. Nas Figuras 48 (MgO+cinza), 49 (cinza tratada 1) e 50 (cinza tratada 2) as histereses podem indicar uma plataforma limite do potencial de adsorção devido as condições de pressão de saturação e do enchimento dos poros, porém, esses materiais não têm características de serem microporosos, mas, possuem uma alta energia de adsorção. Nas Figuras 51 (ZnO+cinza) e 52 (CuO+cinza) as isotermas quase não apresentaram histereses, quer dizer, que estes formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção, resultados similares também encontrados ao de Condon (2006).

Em relação as isotermas é possível classificar os 6 adsorventes com características de materiais mesoporosos atendendo à forma da isoterma Tipo IV, como a que mais ajustou-se aos nossos resultados, que é obtida quando ocorre condensação capilar, nesta situação, todos os poros se encontram cheios com vapor condensado, quando é observado formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma, resultado de acordo com os trabalhos de Condon (2006) e Thommes *et al.*(2015).

A isoterma do Tipo IV é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém, pode limitar a dimensão da porosidade do material (THOMMES *et al.*, 2015).

4.1.7. Medição do pH

A Figura 53 mostra o pH dos adsorventes estudados.

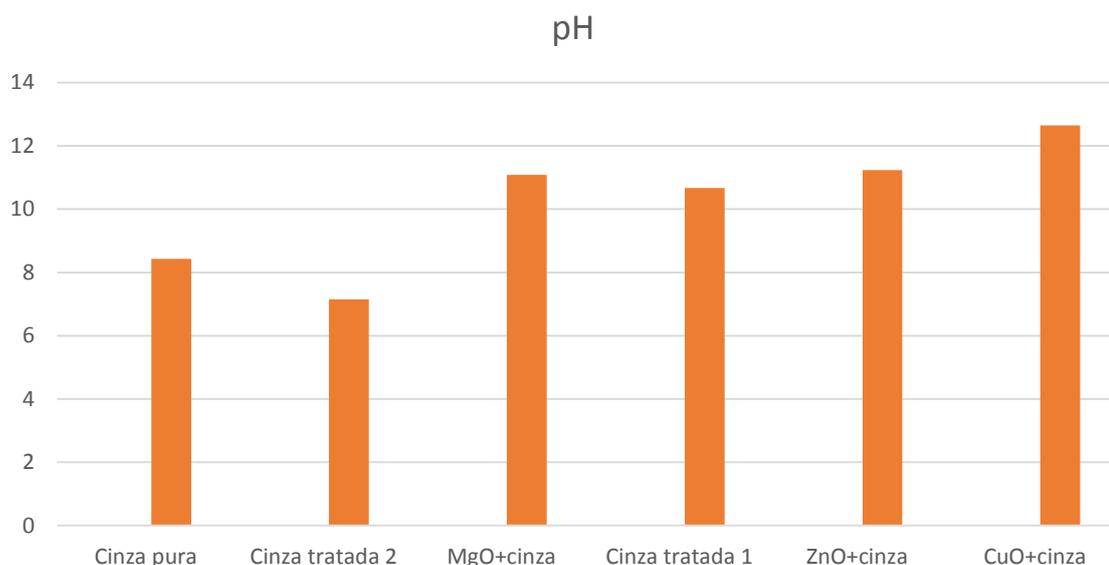


Figura 53 – Valores do pH dos adsorventes

De acordo com a Figura 53, os valores de pH das cinzas variaram entre 6,9-12,6. Estes valores justificam-se pela presença de compostos formado pelos cátions, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} combinado com carbonatos, óxidos ou hidróxidos que causam a alcalinidade dos adsorventes. O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Nascimento *et al.* (2014a) explicam que a importância desta variável na adsorção está na relação das cargas do adsorvato e do adsorvente que devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática.

4.1.8. Análise da umidade

A Figura 54 ilustra os resultados da medição de umidade (teor de água) de cada adsorvente utilizado nesta tese.

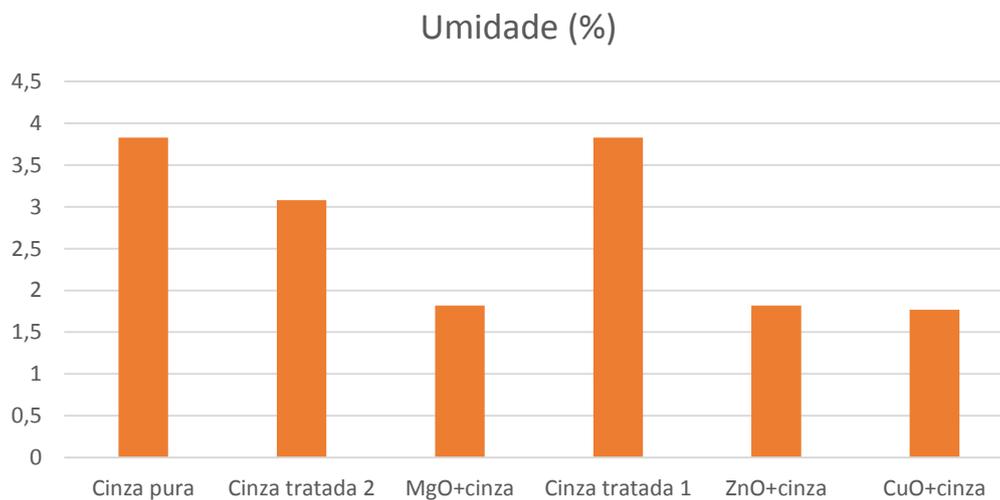


Figura 54 – Valores de umidade dos adsorventes

Os valores de umidade da cinza variaram de 1,77%-3,83% de acordo com a Figura 54. Antes de serem aplicadas como adsorventes, retirou-se a umidade na estufa, pois, as cinzas têm a preferência de adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a capacidade de adsorção do adsorvente, resultado também citado por Zago (2010).

4.1.9. Avaliação da perda por ignição

A Figura 55 ilustra os valores de perda por ignição dos adsorventes estudados.

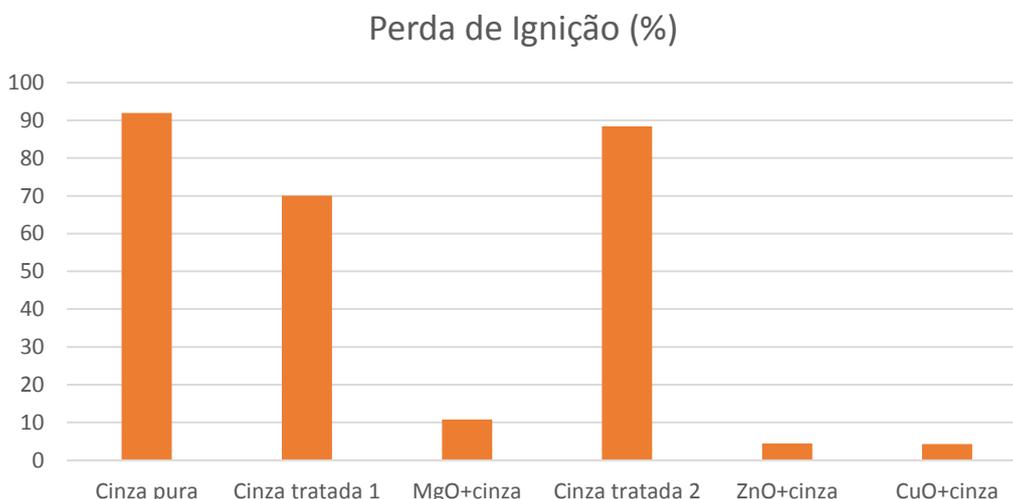


Figura 55 – Valores de perda por Ignição dos adsorvente

Os valores de perda por ignição da cinza variaram de 5% - 90% de acordo com a Figura 55. Os principais componentes de cinzas de bagaço de cana são sílica, alumina, óxido ferroso, óxido de cálcio e com quantidades variáveis de carbono. O aumento da perda por ignição significa um aumento de carbono não queimado, conseqüentemente, a atividade adsorvente das cinzas ocorre possivelmente devido às partículas do carbono não queimado, aumentando sua capacidade, resultado similar ocorreu no trabalho desenvolvido por Cacuro (2015).

4.2. BIOMASSAS

Os resultados apresentados das análises em triplicata são referentes as biomassas bagaço de cana de açúcar, casca do amendoim e casca da uva preta que foram secas e trituradas.

4.2.1. Teor de umidade

Na Figura 56, são reveladas as variações do teor de umidade das amostras bagaço de cana com média de 12,8%, a casca do amendoim com média de 9,12% e a casca da uva com média de 82,8%.

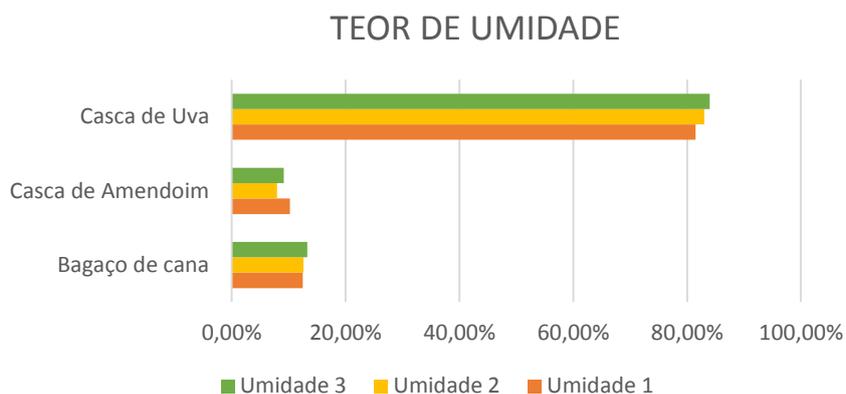


Figura 56 – Teor de umidade das biomassas

Como observado na Figura 56, a casca da uva identificou um maior percentual do teor de umidade em relação as outras biomassas, possivelmente esse alto teor afetará o processo de gaseificação, diminuindo sua eficiência. De acordo com McKendry (2002c) o teor de umidade influencia diretamente no processo de gaseificação porque interfere diretamente na propriedade poder calorífico superior, que diminui com o aumento da umidade. As pesquisas de Brand (2011) e Klautau (2008) relatam que a presença da umidade dificulta a queima da biomassa, pois, o poder calorífico é reduzido, aumentando assim o consumo do combustível.

Trabalhos com bagaço de cana-de-açúcar realizados como o de Vieira (2012) e Silva e Morais (2008) apresentaram o teor de umidade em 46,16% e 50%, respectivamente. Quanto ao trabalho de Messina *et al.* (2015) explanaram teor de umidade para a casca do amendoim em 6,5%. Já na biomassa casca de uva Toscano *et al.* (2013) indicaram teor de umidade em 59,3%.

4.2.2. Análise granulométrica

A análise granulométrica informada na Figura 57 das amostras de biomassa teve como finalidade avaliar a distribuição por tamanho das partículas, as amostras da casca do amendoim e da casca da uva apresentaram maior quantidade no MESH 28, em relação ao bagaço de cana apresentou maior quantidade no MESH 35, desta variação de quantidade em

diferentes MESH evidenciou que as biomassas possuem granulometria pequena, por se tratar de quase pó, além do que, as biomassas estudadas mantiveram um percentual acima de 50% nos MESH 28 e 35, mostrando-se a uniformidade das mesmas, desta forma contribuindo com o processo da gaseificação.

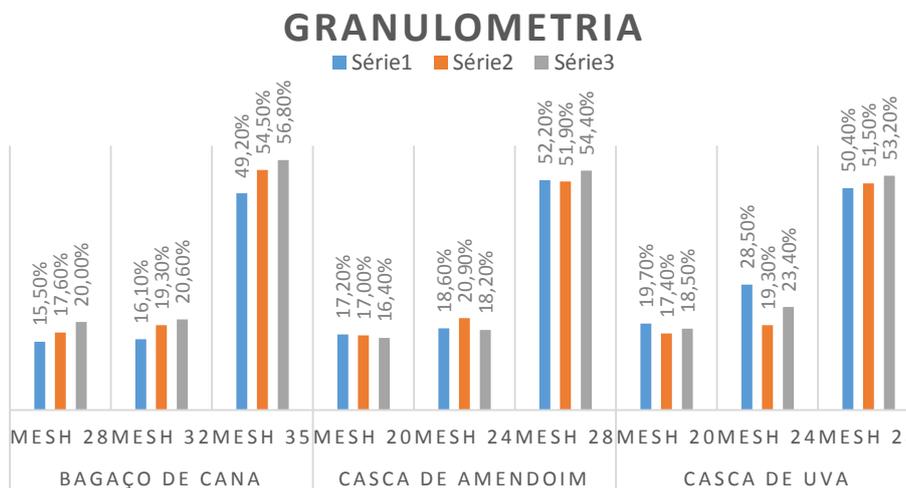


Figura 57 – Análise granulométrica das biomassas

Pinheiro *et al.* (2005) explicaram em seu trabalho que a granulometria é uma característica importante na utilização de biomassas no preparo da gaseificação, pois o tamanho da partícula influencia diretamente no custo do kwh produzido. Vieira (2012) estudando a granulometria observou que o tamanho das partículas interfere na zona de queima, ou seja, quando as partículas são desuniformes as mesmas acarretam queima irregular da carga da zona de gaseificação.

O trabalho com bagaço de cana-de-açúcar realizado por Días (2013) apresentou resultado da granulometria na faixa de MESH de 35-65. Quanto à casca de amendoim Kuprianov e Arromdee (2013) exibiram resultados na faixa de MESH 32-48. Já a biomassa casca da uva, Xu *et al.* (2014) trabalharam na faixa de MESH 20-65 e Ozdemir *et al.* (2014) procederam no MESH 170.

4.2.3. Densidade a granel

A Figura 58 mostra a variação da densidade a granel das biomassas, mostrando uma média para a casca da uva em $823\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, casca do amendoim $357\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, quanto ao bagaço de cana $267\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

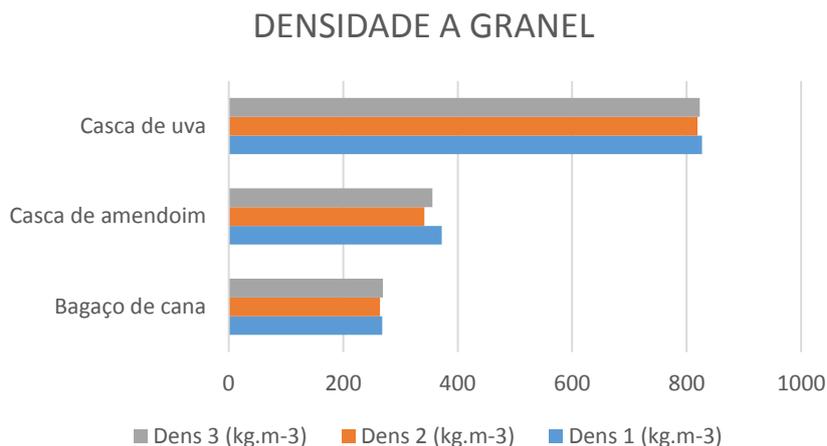


Figura 58 – Densidade a granel das biomassas

A casca de uva revelou maior densidade em relação as outras duas biomassas que possivelmente está relacionada com a umidade da mesma; segundo Vieira (2012), o teor de umidade influencia na biomassa porque prejudica a eficiência do processo de queima e a densidade energética diminui, o que eleva os custos do transporte. No trabalho de Bocci *et al.* (2014) estudando a densidade a granel ou o seu grau de compactação observaram que a mesma afeta significativamente qualquer carga ou armazenamento, aumentando os custos de logística, sendo assim, verificaram que a biomassa mais adequada para a gaseificação deve ter baixo teor de umidade e alto valor na densidade.

Trabalhos com bagaço de cana-de-açúcar realizados por Silva e Morais (2008) e Geraldo (2013) apresentaram resultados de densidades 1225 kg.m^{-3} e 180 kg.m^{-3} , respectivamente. Quanto a casca de amendoim Duan *et al.* (2014) apontaram densidade de $168,8 \text{ kg.m}^{-3}$. Bocci *et al.* (2014) afirmam que cascas de biomassas possuem densidade na faixa de 300 a 500 kg.m^{-3} e Pinheiro *et al.* (2005) em seus estudos indicaram resultados de densidade com a casca de amêndoa de 400 kg.m^{-3} e da castanha-do-pará de 300 kg.m^{-3} .

4.2.4. Poder calorífico

A Figura 59 apresenta o PCS das biomassas mostrando uma média para o bagaço de cana 18496 kJ.kg^{-1} , a casca do amendoim 19155 kJ.kg^{-1} e a casca da uva 14617 kJ.kg^{-1} , como também o PCI, com uma média para o bagaço de cana 18288 kJ.kg^{-1} , a casca do amendoim 18943 kJ.kg^{-1} , e a casca da uva 14403 kJ.kg^{-1} .

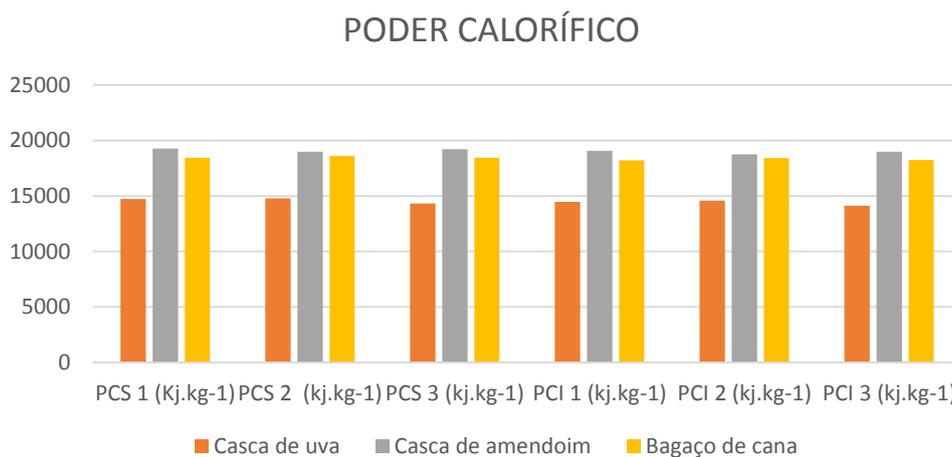


Figura 59 – Poder calorífico das biomassas

Para as biomassas (uva, amendoim e cana de açúcar) estudadas tanto o PCS como o PCI determinados ficaram muito próximos, demonstrando uma boa geração de calor e provavelmente o bom rendimento do processo termoquímico, pois, quanto maior for o PCS que é a quantidade de energia liberada durante a transferência de calor, melhor será a eficiência do processo.

Nogueira (2007) em seu estudo, explana que o PCS representa o calor liberado, ou seja, a quantidade máxima de energia que pode ser obtida da transferência de calor do combustível. Calegari *et al.* (2005) estudando o PCI informam que o mesmo é definido como a quantidade de calor liberado durante a combustão, sendo que a água está no seu estado de vapor, pois, o PCI é calculado a partir do PCS, porém, considerando o teor de umidade que está presente no combustível, ou seja, corresponde a quantidade de calor útil para acontecer a queima da biomassa, esta análise retrata melhor a qualidade do combustível.

Trabalhos analisando o PCS feitos com o bagaço de cana foram realizados por Geraldo (2013) e Vieira (2012) exibiram em seus resultados 15466 kJ.kg⁻¹ e 8903 kJ.kg⁻¹, respectivamente. Já para a casca do amendoim Duan *et al.* (2014) mostraram resultados de 17355 kJ.kg⁻¹. Em relação a casca da uva Toscano *et al.* (2013) e Tsiakmakis *et al.* (2014) exporaram em seus resultados 21300 kJ.kg⁻¹ e 21210 kJ.kg⁻¹, respectivamente.

Trabalhos analisando o PCI feitos com o bagaço de cana foi realizado por Aalborg (2008) apresentando resultado numa faixa de 1800 kJ.kg⁻¹ a 3200 kJ.kg⁻¹. Já para a casca do amendoim Duan *et al.* (2014) e Kuprianov e Arromdee (2013) identificaram resultados de 14870 kJ.kg⁻¹ e 16400 kJ.kg⁻¹, respectivamente. Quanto a casca da uva Toscano *et al.* (2013) exibiram resultados de 20100 kJ.kg⁻¹.

4.2.5. Composição química imediata

A Tabela 14 apresenta o teor de voláteis das biomassas mostrando uma média para a casca de uva 94,35%, a casca de amendoim 95,40%, e o bagaço de cana 67,60%.

Tabela 14 – Teor de voláteis das biomassas

Teor de voláteis	Bagaço de cana	Casca do amendoim	Casca da uva
Amostra 1 (%)	66,60	93,29	94,00
Amostra 2 (%)	69,45	95,87	93,97
Amostra 3 (%)	66,71	97,06	95,07
Média (%)	67,60	95,40	94,35

A Tabela 15 apresenta o Teor de carbono fixo das biomassas mostrando uma média para a casca de uva 0,74%, a casca de amendoim 0,40%, e o bagaço de cana 1,52%.

Tabela 15 – Teor de carbono fixo das biomassas

Teor de carbono	Bagaço de cana	Casca do amendoim	Casca da uva
Amostra 1 (%)	1,24	0,28	0,60
Amostra 2 (%)	1,42	0,53	0,83
Amostra 3 (%)	1,91	0,38	0,79
Média (%)	1,52	0,40	0,74

A Tabela 16 apresenta o Teor de cinzas das biomassas, mostrando uma média para a casca de uva 3,74%, a casca de amendoim 4,09%, e o bagaço de cana 30,89%.

Tabela 16 – Teor de cinzas das biomassas

Teor de cinzas	Bagaço de cana	Casca do amendoim	Casca da uva
Amostra 1 (%)	32,15	6,42	2,27
Amostra 2 (%)	29,13	3,59	5,20
Amostra 3 (%)	31,38	2,27	3,75
Média (%)	30,89	4,09	3,74

Das biomassas estudadas a casca da uva e do amendoim por revelarem um maior teor de voláteis terão mais facilidade na queima, portanto uma maior reatividade e produção de gás em relação ao bagaço de cana. Por apresentar o bagaço de cana um maior valor de carbono fixo a sua queima será mais demorada, o que necessita de maior quantidade de energia absorvida para a geração de gás. Em relação a uma maior quantidade de cinzas no bagaço de cana pode ocasionar uma diminuição do poder calorífico.

A composição imediata é um quantificador dos teores de voláteis, carbono fixo e cinzas presentes na biomassa. Segundo McKendry (2002c) o teor de voláteis é a parte da biomassa que evapora como um gás por aquecimento. Para Klautau (2008), o material volátil interfere na ignição, pois quanto maior o teor de voláteis maior será a reatividade e conseqüentemente a ignição, enfim, determina a facilidade com que uma biomassa queima. Quando no andamento da análise a biomassa é retirada da mufla, restam apenas os carbonos fixos e as cinzas. O teor de carbono fixo (F) representa a massa restante após a liberação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade, este percentual presente estabelece a quantidade de calor gerado, sendo que quanto maior, mais lentamente o combustível irá queimar, porém, esse alto teor de carbono fixo, produzirá mais gás (VIEIRA, 2012).

Nogueira *et al.* (2008) em seus trabalhos explicam que os resíduos resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidações dos inorgânicos são caracterizadas como teor de cinzas. Assim, as cinzas são resultados da combustão da biomassa, a qual se processa em altas temperaturas, tornando-se necessário conhecimento do comportamento destas cinzas para evitar operações inadequadas. As mesmas podem originar-se de argila, areia e sais que possam estar na biomassa e ainda por solos misturados a biomassa durante sua colheita ou manuseio. As cinzas são constituídas de composto de silício (Si), potássio (K), sódio (Na), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg) e ferro (Fe). Quando em alta concentração podem diminuir o poder calorífico (PC), podem ainda causar perda de energia e sua presença afeta também a transferência de calor sendo, portanto, necessário a remoção das mesmas.

Trabalhos realizados com o bagaço de cana e apresentado por Vieira (2012) resultou no teor de voláteis 98,59%, de carbono fixo 0,47% e de cinzas 0,94%; Paula *et al.* (2011) exibiram teores para os voláteis 82,3% e para carbono fixo 17,16%; e, Dermibas (2004b) mostrou teores de cinzas em 11,30%; Geraldo (2013) retratou o teor de voláteis 85,61%, de carbono fixo 11,94% e de cinzas 2,44%.

Para a casca da uva Duman *et al.* (2014) indicaram o teor de voláteis 69,5%, carbono fixo 19,1% e cinzas 3,3%; Xu *et al.* (2009) apontaram o teor de voláteis 64,07%, de carbono fixo 23,31% e de cinzas 6,36%; Tsiakmakis *et al.* (2014) indicaram o teor de voláteis 59,7%, de carbono fixo 21,83% e de cinzas 9,37%.

Para a casca do amendoim Senglei *et al.* (2014) apresentaram o teor de voláteis 56,6%, carbono fixo 31,9% e cinzas 1,5%; Kuprianov e Arromdee (2013) expuseram os teores de

voláteis 65,4%, de carbono fixo 19,6% e de cinzas 5,7%; Duan *et al.* (2014) denotaram o teor de voláteis 70,46%, de carbono fixo 19,6% e de cinzas 4,6%.

4.2.6. Composição química elementar

A Tabela 17 fornece os percentuais mássicos dos elementos, carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre contidos nas biomassas casca da uva, casca do amendoim e bagaço de cana.

Tabela 17 – Composição química elementar das biomassas (%)

Biomassas	N	C	H	S	O
Bagaço de cana					
Amostra 1	1,13	39,64	4,91	0,014	50,66
Amostra 2	1,11	38,61	4,81	0,012	52,09
Amostra 3	1,10	37,73	4,58	0,013	53,99
Média	1,11	38,66	4,76	0,013	52,24
Casca da amendoim					
Amostra 1	1,75	44,56	6,51	0,018	46,00
Amostra 2	1,54	41,44	6,00	0,019	50,29
Amostra 3	1,61	45,68	6,57	0,015	45,65
Média	1,63	43,82	6,36	0,017	47,31
Casca da uva					
Amostra 1	1,44	48,32	5,62	0,004	42,86
Amostra 2	1,59	49,42	5,54	0,004	42,09
Amostra 3	1,47	49,05	5,54	0,003	42,86
Média	1,50	48,93	5,56	0,004	42,60

Pelos resultados apresentados na Tabela 17, podemos observar a presença de N, C, H, S e O, que possivelmente irão reagir no processo de gaseificação e produzir vários compostos, favoráveis ou não à produção do gás de síntese.

Na composição química elementar estudos apresentaram resultados como os trabalhos para a casca da uva, Duman *et al.* (2014) de composição C= 53%, H=5,7%, N=1,8% e S=0,2%; Xu *et al.* (2009) de composição C=47,36%, H=5,88%, N=2,35%, S=0,11% e O=44,41%; Toscano *et al.* (2013) de composição C=48,59%, H=5,73%, N=2,48%, S=0,12% e O=35,03%; Tsiakmakis *et al.* (2014) de composição C=52,88%, H=5,42%, N=4,46% e O=37,24%.

Para a casca do amendoim Senglei *et al.* (2014) resultaram na composição C=60,5%, H=7,1%, N=1,9%, S=0,4% e O=30,1%; Kuprianov e Arromdee (2013) obtiveram uma

composição C=56,59%, H=6,45%, N=1,53%, S=0,09% e O=35,34%; Duan *et al.* (2014) adquiriram uma composição C=46,42%, H=6,61%, N=0,50%, S=0,54% e O=41,77%.

Para o bagaço de cana, no trabalho de Geraldo (2013) alcançou a composição C=48,64%, H=5,87%, N=0,16%, S=0,04% e O=42,84%.

A Análise Elementar também forneceu a razão entre as populações de átomos de hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono. Essas relações permitiram a correlação com o Poder Calorífico, o estudo apontou que quanto maior a proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, o valor energético de um combustível é reduzido, devido a menor energia contida nas ligações entre carbono (C) – oxigênio (O) e carbono (C) – hidrogênio (H), que em ligações entre carbono (C) –carbono (C) (Vieira, 2012).

Na composição química da biomassa a presença do átomo de oxigênio faz com que a mesma requeira menos oxigênio do ar para o processo termoquímico, sendo menos poluente, mas conseqüentemente sua quantidade de energia a ser liberada é menor, diminuindo assim o seu Poder Calorífico Superior, como é apresentado na Tabela 18 (ABBASI, 2010).

Tabela 18 – Razões entre as populações de átomos H/C e O/C nas biomassas

Correlações	Casca da uva	Bagaço de cana	Casca do amendoim
H/C (%)	1,74	1,47	1,36
O/C (%)	1,01	0,81	0,65

Portanto nas relações H/C e O/C apontaram os maiores percentuais na casca da uva, e de acordo com a literatura quanto maior a proporção da relação H/C e O/C o calor energético é reduzido.

Gomes *et al.* (2013) descrevem que a relação H/C de um material pode apresentar uma maior proporção de estruturas insaturadas, principalmente anéis aromáticos característicos de lignina. Ao contrário, o maior valor da relação O/C observado, demonstra uma maior presença relativa de grupos oxigenados, principalmente polissacarídeos.

Além disso, o estudo também comprova a presença do enxofre na composição e, é tido como um contaminante primário, por produzir H₂S no gás de síntese, quando se produz combustíveis, portanto é pesquisado a remoção do mesmo de vários sistemas de gaseificação de biomassa. Segundo Chytil *et al.* (2012), a biomassa, bem como o gás de gaseificação da biomassa contém quantidades significativas de impurezas que necessitam ser removidas do gás, antes de qualquer processamento posterior. O propósito é duplo, tanto na proteção dos equipamentos devido a corrosão e da proteção de um catalisador devido ao envenenamento pelas impurezas, pois, assim, melhora-se a eficiência térmica do processo global quando a biomassa é convertida para combustíveis líquidos (BTL) ou produtos químicos.

4.2.7. Composição química das fibras

A Tabela 19 apresenta o Teor de lignina das biomassas, mostrando uma média para a casca da uva 31,85%, a casca do amendoim 37,64%, e o bagaço de cana 22,81%.

Tabela 19 – Teor de lignina das biomassas

Teor de lignina	Bagaço de cana	Casca do amendoim	Casca da uva
Amostra 1 (%)	22,07	37,88	32,80
Amostra 2 (%)	24,10	35,40	31,51
Amostra 3 (%)	22,27	31,79	31,25
Média (%)	22,81	37,64	31,85

A Tabela 20 apresenta o Teor de hemicelulose das biomassas, mostrando uma média para a casca da uva 22,86%, a casca do amendoim 7,97%, e o bagaço de cana 21,40%.

Tabela 20 – Teor de hemicelulose das biomassas

Teor de hemicelulose	Bagaço de cana	Casca do amendoim	Casca da uva
Amostra 1 (%)	20,26	10,19	23,29
Amostra 2 (%)	21,85	6,36	22,28
Amostra 3 (%)	22,08	7,37	22,92
Média (%)	21,40	7,97	22,86

A Tabela 21 apresenta o Teor de celulose das biomassas, mostrando uma média para a casca da uva 43,58%, a casca do amendoim 35,21%, e o bagaço de cana 43,36%.

Tabela 21 – Teor de Celulose das biomassas

Teor de celulose	Bagaço de cana	Casca do amendoim	Casca da uva
Amostra 1 (%)	45,03	38,44	41,00
Amostra 2 (%)	40,01	35,40	44,85
Amostra 3 (%)	45,06	31,79	44,89
Média (%)	43,36	35,21	43,58

Observa-se que as três biomassas tem potencial para produção de combustível de gaseificação, contanto, a casca da uva e o bagaço de cana por possuírem mais celulose e hemicelulose tem um maior potencial energético para o processo de conversão sólido-gás, no entanto, a casca do amendoim necessitará de mais energia absorvida para que a barreira lignina seja rompida devido ao seu alto poder calorífico que é superior ao da celulose e hemicelulose.

A celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes da biomassa vegetal, o teor de celulose pode variar de 40 a 50%, a hemicelulose de 20 a 40% e a lignina fica próximo a 25%, por isso a biomassa vegetal também é considerada como resíduo ligno-

celulósico (VIEIRA, 2012). Savy e Piccolo (2014) informam em seus estudos que as biomassas vegetais têm potencial para converter-se em combustíveis, ou ainda em produzir produtos químicos para indústria.

Santos e Peres (2012) explicam que a proporção celulose-lignina presente na biomassa é importante quanto a escolha do processo de conversão, pois, para converter eficientemente a lignina em gás de síntese é necessário meios termoquímicos, porque o teor de lignina está fortemente ligado ao seu poder calorífico que é maior em relação a celulose e hemicelulose (PC: celulose 16960 kJ.kg⁻¹; hemicelulose 17520 kJ.kg⁻¹; lignina 20100 kJ.kg⁻¹).

Trabalhos desenvolvidos apresentaram os resultados para a casca da uva, Duman *et al.* (2014) com a composição de celulose=45,3%, hemicelulose= 22,9%, lignina=31,1%. Para a casca do amendoim, Kuprianov e Arromdee (2013) exibiram resultados de composição da celulose=46,5%, hemicelulose=9,7%, lignina=41,3%. Quanto ao bagaço de cana, Anwar *et al.* (2014) retrataram resultados de composição da celulose=42%, hemicelulose= 25%, lignina=20%.

4.2.8. Análise térmica

De acordo com as Figuras 60, 61 e 62 das biomassas estudadas as análises térmicas foram baseadas em técnicas que uma propriedade física de uma substância (e/ou de seus produtos) é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura.

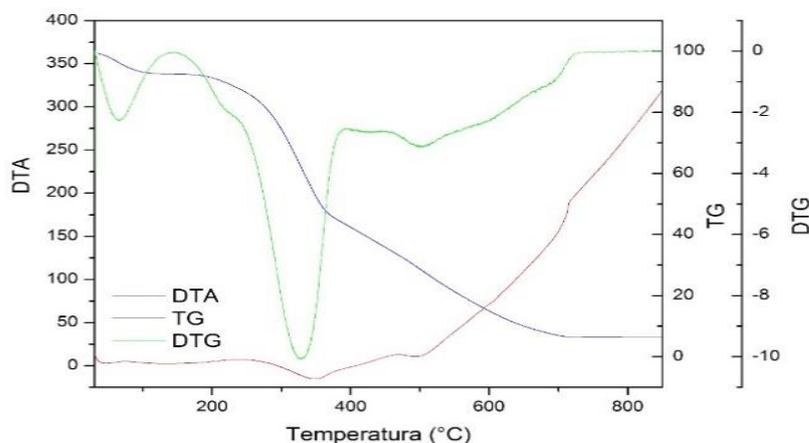


Figura 60 - Análise térmica da biomassa casca do amendoim

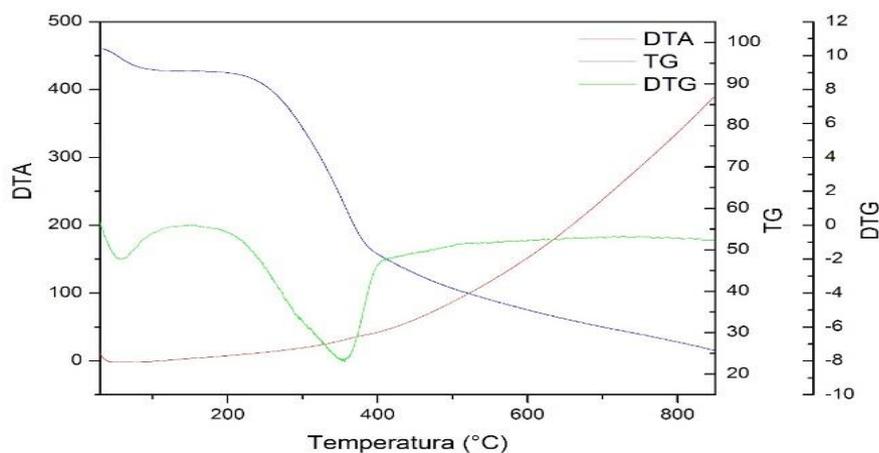


Figura 61 - Análise térmica da biomassa bagaço de cana de açúcar

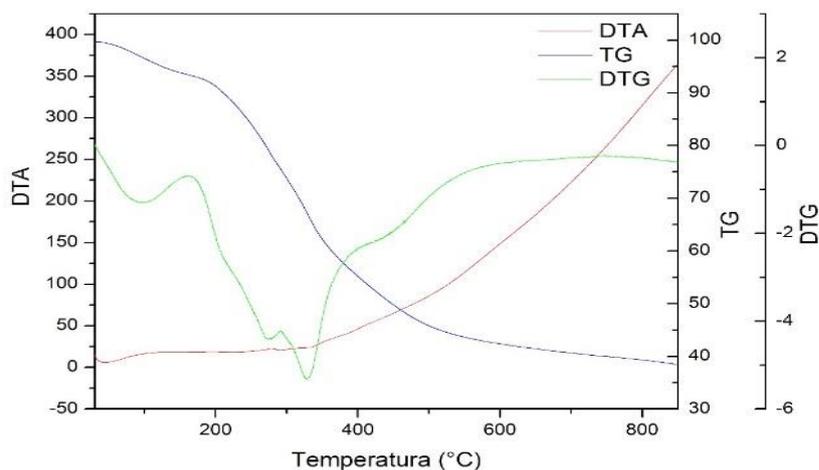


Figura 62 - Análise térmica da biomassa casca da uva

Para as três biomassas estudadas e de acordo com a análise de TG, três zonas de perda de massa podem ser observadas: a primeira, até 200°C é devido à presença de compostos diferentes (celulose, hemicelulose e lignina), enquanto que a segunda (200-350°C) e a terceira (350-500°C) são devidas ao processo de conversão. De acordo com a explicação de Camponero e Tenório (2001), para o comportamento das curvas de TG para as biomassas estudadas apresentam um comportamento de estágios múltiplos de decomposição.

Devido à complexidade dos materiais lignocelulósicos estudados (mistura de celulose, hemicelulose e lignina) pode-se ainda considerar cada fração como uma mistura de biopolímeros. A estratégia analítica é fundamentada no fato de que as três famílias de polímeros que principalmente compõem a biomassa, têm distintas taxas de temperaturas de decomposição. A hemicelulose é menos resistente à degradação térmica, seguida pela celulose

e lignina. A hemicelulose e a celulose iniciam a decomposição na faixa de temperatura inferior a 330°C, dependendo da natureza dos heteropolímeros presentes na biomassa e das condições experimentais. Já a lignina inicia a sua decomposição a temperaturas acima de 300°C, pois precisa de mais energia para gaseificar, conforme orienta Seye *et al.* (2003).

Em relação às análises de DTG para as três biomassas estudadas é demonstrado que ocorreram eventos endotérmicos, em relação ao amendoim a corrida aconteceu numa temperatura específica, já para o bagaço e a uva a corrida aconteceu numa faixa de temperatura (originando uma decomposição). De acordo com a explicação de Ionashiro e Giolito (2008), para o comportamento das curvas de DTG para as biomassas estudadas a indicação das perdas de pesos das amostras devem ser indicadas através de deslocamentos para baixo nas curvas.

DTA, refere-se ao gradiente de temperatura que envolve aquecimento da amostra e do material de referência de modo tal que a amostra cresce linearmente com o tempo (IONASHIRO e GIOLITO,2008).

4.3. GASEIFICAÇÃO

A biomassa sólida submetida à ação do calor sofre um processo nas seguintes etapas: secagem, pirólise, combustão e redução. O processo de combustão (aquecimento e secagem, pirólise, oxidação e pós combustão) da biomassa tem como produto de valor comercial o calor e como resíduos gases, carvão e cinzas. Calor é uma energia muito difícil de ser armazenada, exigindo então que seja consumida imediatamente. Uma maneira de transformar a biomassa num energético mais fácil de ser utilizado, transportado ou até mesmo ser convertido em líquido, é a gaseificação. A gaseificação objetiva converter o máximo da biomassa em gases. Isso implica em transformar não só a água e os voláteis da biomassa respectivamente em vapor e gases, como também converter o carbono fixo em gases (RENDEIRO *et al.*, 2008).

Na etapa da gaseificação acoplada a coluna de adsorção foram verificadas dois objetivos deste trabalho, a produção do gás H₂S a partir de biomassas e a capacidade do adsorvente de cinzas do bagaço de cana. O gás produzido da gaseificação foi recolhido antes e após a coluna de adsorção e analisado no cromatógrafo gasoso, os resultados são mostrados na Tabela 22 e no Apêndice 1.

Tabela 22 – Dados da etapa da gaseificação acoplada a coluna de adsorção

Dados	UVA	BAGAÇO	AMENDOIM
COLUNA DE ADSORÇÃO (adsorvente - Cinza pura)			
Leito fixo do adsorvente (massa – g)	3,3892	3,4165	3,3970
Leito fixo do adsorvente (altura – cm)	2,0	2,0	2,0
GASEIFICAÇÃO			
Massa das biomassas utilizadas (g)	8,3981	8,2151	8,0937
CONCENTRAÇÃO DO H₂S em mg.L⁻¹ das biomassas (SAÍDA DO GASEIFICADOR)			
H ₂ S	4,475	12,448	14,433
H ₂ S	3,532	12,456	19,961
H ₂ S	3,973	13,857	16,551
CONCENTRAÇÃO DO H₂S em mg.L⁻¹ das biomassas (APÓS A COLUNA DE ADSORÇÃO)			
H ₂ S	ND	ND	ND

ND= não detectado

Nesta etapa ocorreu a produção do gás H₂S de origem das biomassas, o mesmo foi analisado em cromatografia gasosa para ser quantificado, os locais da coleta foram antes e após a coluna de adsorção que estava acoplada ao gaseificador; como descrito por Virmond (2007), que explica o seguinte: os conteúdos de carbono, hidrogênio e enxofre contribuem positivamente tanto para o PCS quanto para o PCI, pois C, H e S são oxidados durante a combustão por reações exotérmicas formando os gases CO₂, H₂O, H₂S e SO₂. Já os autores Hachimi *et al.* (2014), explicam que o gás de síntese produzido na gaseificação tem como resultados indesejáveis a produção do H₂S, especificamente, e que a eliminação desse composto que ataca os sítios ativos dos catalisadores deve ser eliminado para assim produzir os combustíveis.

Também foi avaliado o adsorvente cinza do bagaço de cana que devido as suas características: como porosidade, quantidade de carbono não queimado e metais em sua composição, provavelmente facilitaram a capacidade adsortiva da mesma.

4.4 ESTUDO CINÉTICO

Uma das abordagens de modelagem do processo de adsorção é voltada a estudos de equilíbrio e outra abordagem é realizada por meio de estudos cinéticos, para os quais existem modelos baseados no mecanismo difusional no interior das partículas do adsorvente e modelos baseados apenas na transferência de massa na superfície deste (HO *et al.*, 2000). Este trabalho se limitou a estudar os modelos baseados apenas na transferência de massa na superfície.

Dentre estes modelos cinéticos, Bohart-Adams, Thomas, Yan e Yoon-Nelson, são

muito utilizados para determinar as características operacionais da coluna. A previsão da curva de ruptura para um efluente é um dos pré-requisitos para a construção bem sucedida de uma coluna no processo de adsorção.

Neste trabalho, na ausência de dados de equilíbrio para obter os parâmetros das isotermas como a de Langmuir e/ou Freundlich, foi realizado um ajuste das curvas utilizando os modelos Yoon-Nelson (YN), Bohart-Adams (BA), Thomas (TH) e Yan (Y). Com esses modelos foi possível realizar os testes trabalhando com variáveis dos processos, citadas a seguir, por fim, foi realizado um estudo da adsorção do composto gasoso H_2S após saturação do leito fixo da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Pelos estudos experimentais os três melhores adsorventes devido a capacidade adsorptiva foram selecionados e realizado um estudo cinético a partir dos dados obtidos em sistemas de leito fixo. Os parâmetros concentração inicial ($mg.L^{-1}$), capacidade de adsorção ($mg.L^{-1}.min^{-1}$), vazão ($mL.min^{-1}$), massa do adsorvente (g), volume do efluente (m^3), altura do leito (cm) e tempo necessário para 50% do adsorvato (min) foram avaliados para determinar a influência no desempenho do sistema e apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Parâmetros para os modelos adotado na simulação

Parâmetros	ADSORVENTES		
	Cinza pura	Cinza tratada 1	Cinza tratada 2
Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	500	500	500
Constante	$K_{YN}, K_{BA}, K_{TH}, K_Y$	$K_{YN}, K_{BA}, K_{TH}, K_Y$	$K_{YN}, K_{BA}, K_{TH}, K_Y$
Capacidade de adsorção ($mg.L^{-1}.min^{-1}$)	571,49	502,35	508,43
Vazão (taxa de fluxo) ($ml.min^{-1}$)	25	25	25
Massa do adsorvente (g)	3,4432	1,4843	1,9295
Volume do efluente (m^3)	1	1	1
Altura do leito (cm)	2,5	2,0	3,0
Tempo necessário para 50% do adsorvato (min)	60	43	115

Os resultados de adsorção do H_2S nos adsorventes da cinzas pura, do processo

hidrotermal (cinza tratada 1) e do método sol gel (cinza tratada 2) em sistema de coluna de leito fixo foram apresentados na forma de curva de ruptura para o modelo cinético Yoon-Nelson que apresentou melhor ajuste. Quanto aos outros modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yan seus resultados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados das cinzas pura, tratada 1 e tratada 2 para os modelos Cinéticos Bohart-Adams, Thomas e Yan.

Parâmetros	Cinzas do processo hidrotermal			Cinza pura			Cinza do método sol gel		
	BA	TH	Y	BA	TH	Y	BA	TH	Y
Constantes	0.4218	0.6324	1.14	0.9595	0.6324	10.58	0.9595	0.6324	34.1
SSE	4.152e+06	4.152e+06	3.902e+06	9.692e+06	4.152e+06	1.535e+06	9.692e+06	4.152e+06	3.942e+06
R ²	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RMSE	407.5	407.5	395.1	435.9	407.5	226.2	435.9	407.5	278

BA= Bohart-Adams, TH= Thomas, Y=Yan; Constantes: K_{BA} , K_{TH} , K_Y ; SSE= valores dos erros; RMSE= magnitude média dos erros estimados; R²= coeficiente de determinação.

O critério adotado para escolha do melhor modelo foi o coeficiente de determinação ($R^2 > 0,95$) (ROCHA, 2011). Observando os coeficientes de determinação da Tabela 24 para os modelos de Thomas, de Bohart-Adams e Yan para a adsorção do H₂S, nota-se que os coeficientes estão abaixo de 0,95. Isto indica que os modelos não se ajustaram aos dados experimentais.

São vários os fatores internos e externos ao adsorvente que interferem no processo de adsorção. Portanto, o fenômeno da adsorção em leito fixo durante o seu desenvolvimento, começa a ser formada uma zona de transferência de massa no instante que a alimentação é estabelecida e, toma forma definitiva a partir do instante em que é atingido o equilíbrio entre a zona inicial do leito adsorvente e o fluido alimentado no mesmo. A partir deste instante, a zona de transferência de massa se desloca como um perfil sigmoidal (CARNEIRO, 2014).

A curva de ruptura, como é chamado o perfil sigmoidal, por representar de forma clara o processo de adsorção em leito fixo, é uma informação importante no projeto desses sistemas e como a adsorção é dependente da natureza do sistema envolvido, faz-se necessário à construção experimental destas curvas (ROCHA, 2011).

Como dito anteriormente, o critério adotado para escolha do melhor modelo foi o coeficiente de determinação ($R^2 > 0,95$). Observando os coeficientes de determinação das Tabelas 25, 26 e 27 do melhor ajuste das curvas de ruptura, obtido em diferentes condições experimentais testadas nas cinzas selecionadas para adsorver o H_2S foi alcançado com o modelo de Yoon-Nelson, apresentados nas Figuras 63, 64 e 65.

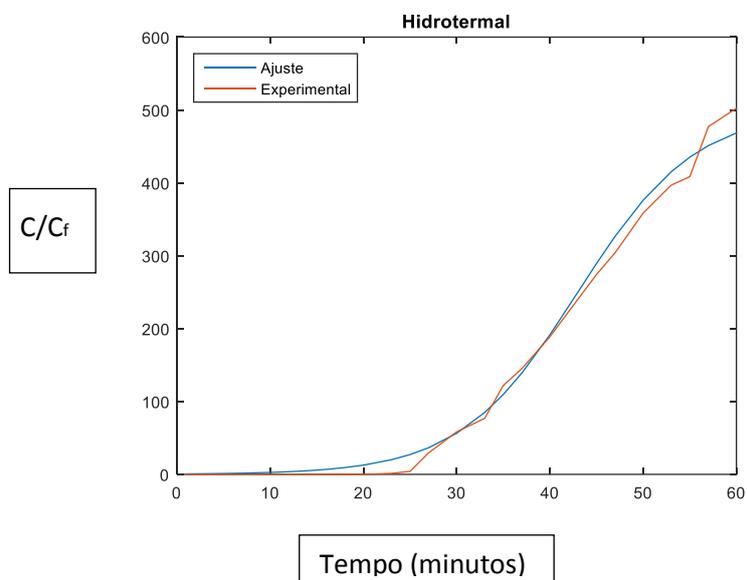


Figura 63 – Curva de ruptura para adsorção do H_2S , com concentração inicial 500 ppm, no adsorvente cinza tratada 1 (2 cm altura do leito fixo, vazão $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T=298 \pm 1\text{K}$).

Tabela 25 – Resultados do estudo cinético em coluna de leito fixo do adsorvente cinza tratada 1 para o modelo Yoon-Nelson

Parâmetros	Valores
K_{YN}	0.1588
SSE	5559
R^2	0.9925
RMSE	14.91

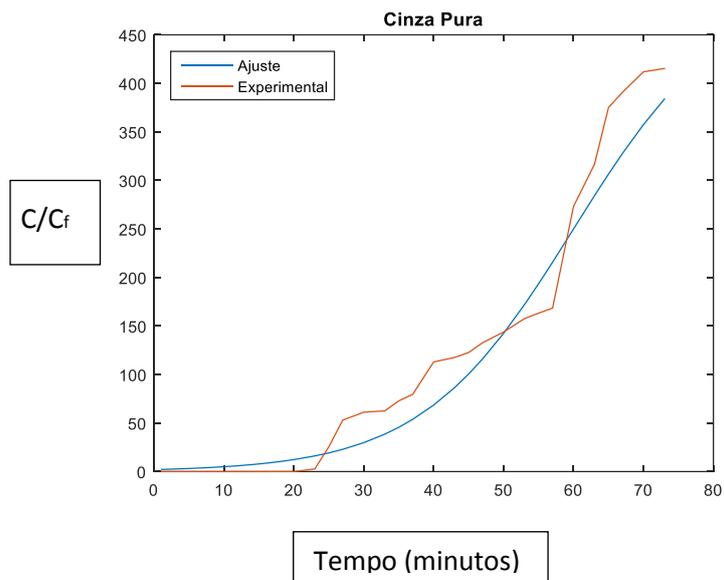


Figura 64 – Curva de ruptura para adsorção do H_2S , com concentração inicial 500 ppm, no adsorvente cinza pura (2,5 cm altura do leito fixo, vazão $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T=298 \pm 1\text{K}$).

Tabela 26 – Resultados do estudo cinético em coluna de leito fixo do adsorvente cinza pura para o modelo Yoon-Nelson

Parâmetros	Valores
K_{YN}	0.0920
SSE	$2.586\text{e}+04$
R^2	0.9539
RMSE	29.36

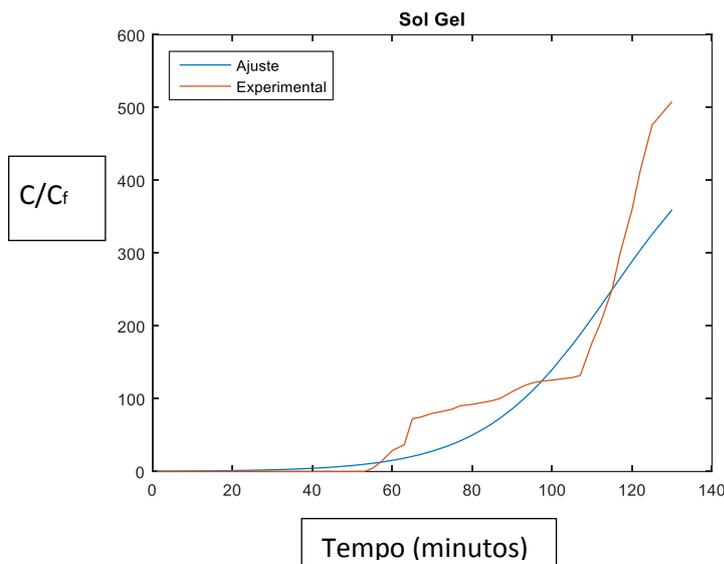


Figura 65 – Curva de ruptura para adsorção do H_2S , com concentração inicial 500 ppm, no adsorvente cinza tratada 2 (3 cm altura do leito fixo, vazão $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T=298 \pm 1\text{K}$).

Tabela 27 – Resultados do estudo cinético em coluna de leito fixo do adsorvente cinza tratada 2 para o modelo Yoon-Nelson

Parâmetros	Valores
K_{YN}	0.0628
SSE	$9.176\text{e}+04$
R^2	0.8862
RMSE	42.42

Para este trabalho o melhor modelo para ajustar as curvas experimentais foi escolhido utilizando o coeficiente de determinação, entretanto o coeficiente de determinação não pode ser o único parâmetro observado para a escolha de um modelo em projeções de uma coluna em escala industrial. Assim, o que deve ser feito para estudos futuros é modelar os dados das curvas de ruptura para sugerir um novo modelo para as condições estudadas (ROCHA, 2011).

Quanto aos parâmetros SSE, RMSE e R^2 apresentados nas Tabelas 25, 26 e 27, são resultados do método Yoon-Nelson de melhor ajuste.

Os valores dos erros (SSE) analisa a influência da altura do leito fixo do processo de adsorção, onde o aumento do leito fixo, diminui a constante de Yoon-Nelson, significando que os leitos menores apresentam neste caso uma menor resistência à transferência de massa na fase gasosa, conforme explica Figueiredo (2014).

Quanto a medida da magnitude média dos erros estimados (RMSE), tem valor sempre positivo e quanto mais próximo de zero, maior a qualidade dos valores medidos ou estimados. O RMSE é calculado com a finalidade de se verificar o melhor método de interpolação, utilizou-se da técnica de validação cruzada como critério de comparação, que consiste em retirar temporariamente do conjunto de dados um valor observado e estimá-lo a partir dos outros, esse processo é feito para todos os valores observados, em conformidade aos estudos de Alves e Vecchia (2011).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e avaliação dos dados, por análise do coeficiente de determinação da reta (R^2), considerando que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo seja satisfatório (YANG e AL-DURI, 2005).

Em nossos resultados observamos que uma relação nas curvas de ruptura, quando as mesmas tornam-se mais íngremes (declive) é porque possuem uma menor zona de transferência de massa e, a forma das curvas muda significativamente com a altura do leito, isso ocorre devido a disponibilidade de maior quantidade de adsorvente, conseqüentemente, maior número de sítios de sorção (ou seja, maior área superficial). Com o aumento da altura do leito é evidente ter mais adsorvente disponível para a adsorção, portanto, mais efluente pode ser tratado e com isso há um aumento no tempo de saturação.

Os dados experimentais foram executados com o modelo de Yoon e Nelson para determinar o coeficiente de transferência de massa (K_{YN}), obtidos através de uma regressão não linear, os leitos de menores alturas apresentaram maiores valores da constante e alcançam os pontos de ruptura e de exaustão mais rapidamente.

No estudo cinético, representado pelo modelo Yoon-Nelson foi verificado um bom ajuste quando analisamos o coeficiente de determinação dos adsorventes da cinza pura, do processo hidrotermal (cinza tratada 1) e do método sol gel (cinza tratada 2), sendo o de melhor ajuste, este preparado pelo processo hidrotermal ($R^2=0,9925$); como, também foi avaliado a influência da altura do leito fixo, pois, verificamos pelos valores dos erros (SSE) que o aumento do leito fixo, diminui a constante Yoon Nelson (k_{YN}), significando que leitos menores apresentam uma menor resistência a transferência de massa.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

- A dopagem nos cinco adsorventes preparados com MgO, ZnO, Cu(NO₃)₂, processo hidrotermal e método sol gel, foram eficientes, uma vez que existiu uma modificação estrutural quando comparados com a cinza pura;
- Dos adsorventes estudados e desenvolvidos, o de melhor resultado para o processo de adsorção foi o preparado pelo método sol gel, comprovado pela análise de BET que demonstrou ter a maior área superficial e volume de poro também. Quanto a cinza pura, sendo um resíduo industrial e ter baixo custo também apresentou ser um adsorvente eficaz para adsorver o H₂S;
- Em relação a morfologia, a análise evidenciou que a formação dos poros dos adsorventes cinza pura, método sol gel e processo hidrotermal ficaram bem desenvolvidos e originou canais abertos. As cenoesferas observadas no adsorvente MgO+cinza tem como característica ser um sólido oco; como, também foi observado que os cátions intersticiais como sódio, potássio e cálcio geram estruturas abertas nos adsorventes ZnO+cinza e CuO+cinza, todas essas características facilitaram o processo de adsorção;
- A cristalinidade nos informou que os picos dos metais alcalino/alcalinos terrosos e de transição e; no infravermelho as bandas de elementos, como hidrogênio, hidroxila, siloxanos, silanóis e os óxidos metálicos detectados por essas análises facilitaram o processo adsorptivo e comprovaram a dopagem desenvolvida nesta tese, como foi corroborado também aos dados de outros autores;
- Em relação ao carbono não queimado, ficou notório que em maior quantidade ajuda na capacidade adsorptiva, mas, quando os adsorventes preparados pelos métodos MgO+cinza, ZnO+cinza e CuO+cinza foram submetidos a calcinação em atmosfera com oxigênio, a área superficial diminui, comprovado pela análise de BET, e com isso ocorrendo perdas de carbono não queimado, diminuindo a capacidade adsorptiva;
- Três características dos adsorventes para aderir o gás H₂S: Material sólido e poroso para processo de purificação de gases; Existência de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos visando a melhora do processo de adsorção de compostos sulfurados; Existência das combinações de metais que podem ser projetados para melhorar as características específicas, tais como, a capacidade de adsorção do enxofre;
- Em relação as isotermas é possível classificar os 6 adsorventes com características de materiais mesoporosos atendendo à forma da isoterma Tipo IV, segundo a IUPAC;
- O estudo da caracterização físico-química dos adsorventes mediante as técnicas utilizadas, e, a avaliação do processo adsorptivo gás-sólido, demonstram que os mesmos apresentam um bom desempenho como possível material adsorvente, num tempo relativamente alto;
- A amostra bagaço de cana-de-açúcar, apresentou maior valor percentual no Oxigênio, nas Cinzas e no Carbono fixo. Quanto ao carbono fixo significa que a queima desta

biomassa para a produção do gás combustível será mais demorada, necessitando de uma maior quantidade de energia absorvida; as cinzas podem ocasionar uma diminuição do poder calorífico. Quanto ao oxigênio, resultado da análise elementar, a sua presença para produção do gás combustível num processo termoquímico, como a gaseificação, necessitará de menos oxigênio para o processo, sendo menos poluente, mas, conseqüentemente a quantidade de energia a ser liberada será reduzida, diminuindo assim o poder calorífico superior. É a quantidade de oxigênio na reação que vai direcionar se a queima é completa ou não;

- A amostra casca de amendoim, apresentou um maior valor no Poder calorífico superior, Poder calorífico inferior, (%) Voláteis, (%) C, (%) N, (%) Lignina, (%) H e (%) S. Os resultados do PCS e PCI demonstram que esta biomassa tem uma boa geração de calor e provavelmente um bom rendimento para o processo termoquímico, pois, quanto maior for o poder calorífico, que é a quantidade de energia liberada durante a transferência de calor, melhor será a eficiência do processo. As porcentagens de C, N, H e S, resultados da análise elementar, indicam que possivelmente quando esta biomassa for queimada para produção de gás combustível em processos termoquímicos, poderão reagir e produzir vários compostos favoráveis ou não a sua produção, como por exemplo o H_2S , que é um contaminante indesejável. Quanto a lignina, devido ao seu poder calorífico ser maior em comparação a celulose e hemicelulose, para quebrar esta ligação necessitará de mais energia absorvida para o processo de conversão sólido-gás;
- A amostra casca da uva preta, apresentou altos valores nos parâmetros (%)N, (%)C, (%)H, H/C, O/C e voláteis. Os voláteis, quanto maior seu percentual, mais facilidade de queima e mais geração do gás combustível. Os percentuais de N, C e H no processo de produção do gás, provavelmente, ocorrerá várias reações que produzirão compostos favoráveis ou não, por exemplo, as relações H/C e O/C sua maior proporção significa que o valor energético do gás é reduzido. A relação H/C de uma biomassa pode ser originária de estruturas insaturadas, principalmente anéis aromáticos característicos de lignina, e a relação O/C sua proporção pode ser originária da presença de grupos oxigenados, principalmente polissacarídeos. O teor de umidade alto para qualquer processo termoquímico é indesejável, pois, diminui sua eficiência. A densidade a granel de uma biomassa está bastante relacionada a umidade, pois quanto maior a umidade, menor é a densidade energética, e isso eleva os custos de transporte da biomassa, afetando sua logística. Então, uma biomassa adequada para o processo de conversão sólido-gás deve ter baixo teor de umidade e alto valor de densidade. Já a composição da celulose, hemicelulose e lignina, as três, influenciam na escolha do processo de conversão sólido-gás, porém, a proporção celulose-lignina para converter eficientemente em gás, necessita de meios termoquímicos, pois, o teor de lignina está fortemente ligado ao seu poder calorífico;
- A avaliação das biomassas estudadas demonstram que as mesmas possuem um potencial para produção de energia/combustível, e que, no âmbito geral, a casca do amendoim obteve o melhor resultado;
- A geração do gás H_2S foi produzido da gaseificação das biomassas que ocorreu devido ao processo termoquímico gás-sólido, a partir das reações de oxidação-redução nas moléculas do carbono fixo na qual o enxofre está ligado quimicamente, comprovado pela análise elementar;

- Em relação as quantidades geradas de H_2S de cada biomassa, considerado um contaminante, a necessidade de ser removido para produção de combustível;
- A análise experimental da capacidade conjunta da gaseificação com adsorção obteve resultado satisfatório, já que ambos conseguiram gerar e purificar o H_2S produzido;
- No estudo cinético, representado pelo modelo Yoon-Nelson foi verificado um bom ajuste quando analisamos o coeficiente de determinação dos adsorventes da cinza pura, do processo hidrotermal (cinza tratada 1) e do método sol gel (cinza tratada 2), sendo o de melhor ajuste, este preparado pelo processo hidrotermal ($R^2=0,9925$); como, também foi avaliado a influência da altura do leito fixo, pois, verificamos pelos valores dos erros (SSE) que o aumento do leito fixo, diminui a constante Yoon Nelson (k_{YN}), significando que leitos menores apresentam uma menor resistência a transferência de massa;
- Os dados experimentais foram executados com o modelo de Yoon e Nelson para determinar o coeficiente de transferência de massa (K_{YN}), obtidos através de uma regressão não linear, os leitos de menores alturas apresentaram maiores valores da constante e alcançam os pontos de ruptura e de exaustão mais rapidamente;
- Do sistema de leito fixo, que originou as curvas de ruptura, observamos que a forma das curvas mudam significativamente com a altura do leito fixo, confirmando a correlação;
- O projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto deste processo de separação, pois estes reduzem os custos de implantação de tal operação, pois a validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos cinéticos do processo de gaseificação de biomassas;
- Otimizar o sistema de gaseificação acoplado a coluna de leito fixo visando o estudo completo da adsorção de H_2S oriundo da biomassa;
- Otimizar as preparações das cinzas para melhora das características físico-químicas no processo adsorativo;
- Modelar para as condições estudadas os dados das curvas de ruptura.

REFERÊNCIAS

- AALBORG, A.L. **Poder Calorífico Inferior**. Disponível em: www.alfalaval.com.; Petrópolis-RJ-Brasil, 2008.
- ABBASI, T. **Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. India: Elsevier, v. 14, p. 919-937, 2010.
- AGUILERA, P.G.; ORTIZ, F.J.G. **Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design**. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, Spain, 2016.
- AKSU, Z.; GONEN, F. **Biosorption of phenol by immobilized active sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves**. Process Biochem, p. 1-16, 2003.
- ALMEIDA, A.M. **Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2012.
- ALMEIDA, E.; DUNHAM, F.; BOMTEMPO, J.V. e BICALHO, R. **Tecnologia XTL**, PUC – Rio de Janeiro. Certificação digital nº 0511107/CA, 2003.
- ALVES, E.D.L. e VECCHIA, F.A.S. **Análise de diferentes métodos de interpolação para a precipitação pluvial no Estado de Goiás**. Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, USP, São Carlos – SP, 2011.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **American_Chemical_Society**, pesquisada em 15/03/2017.
- AMUNDSON, N.R. **A note on the mathematics of adsorption in beds**. J. Phys Colloid Chem, v.52, p.1153-1157, 1948.
- ANDRADE, R.V. **Gaseificação de biomassa: uma análise teórica e experimental**. Tese de Doutorado, UNIFEI – Itajubá-MG, Brasil, 2007.
- ANDRADE, R.V. **Estado da Arte da Gaseificação de Biomassa para Geração de Eletricidade e Produção de Combustíveis**. Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2010.
- ANGEL, J.D.M.; VÁSQUEZ, T.G.P.; JUNKES, J.A.; HOTZA, D. **Caracterização de Cinzas obtida por Combustão de Casca de Arroz em Reator de Leito Fluidizado**. Medellín, Colômbia, 2009.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. **Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review**. Department of Biochemistry, University of Gujrat, Pakistan, 2014.

ARAÚJO, D.R. **Síntese e Caracterização de óxido de Magnésio obtido por Diferentes Técnicas e sua Aplicação na Produção de Biodiesel.** Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Brasília – DF, Brasil, 2011.

BABU, B.V.; CHAURASIA, A.S. **Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle.** Chemical Engineering Science, v.59, p.1999–2012, 2004.

BARBOSA, J.G.; FIGUEREDO, C.H.J.; PEREIRA, A.K.A.; NETO, J.R.B.; OSTROSKI, I.C. **Adsorção do íon cádmio em colunas de leito fixo utilizando o carvão de osso.** Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos.** 4 ed., 414p, São Paulo: Bookman, Brasil, 2010.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory.** United Kingdom: Elsevier, 365p, 2010.

BASTOS, A.C. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.** Teses de Doutorado, UNESP, Ilha Solteira, Brasil, 2015.

BASTOS, D.M. **Métodos Cromatográficos,** www.fsp.br/~dmbastos/cromatografia.ppt. São Paulo, Brasil, 2005.

BEN-MANSOUR, R.; BASHA, M.; QUASEM, N.A.A. **Multicomponent and multi-dimensional modeling and simulation of adsorption-based carbon dioxide separation.** Mechanical Engineering Department, KFUPM, Dhahram, Saudi Arabia, 2017.

BLISSET, R.S.; ROWSON, N.A. **A review of the multi-component utilisation of coal fly ash.** School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Edgbaston, United Kingdom, 2012.

BOCCI, E.; SISINI, M.; MONETI, M.; VECCHIONE, L.; DI CARLO, A.; VILLARINI, M. **State of art of small scale biomass gasification power systems: a review of the different typologies.** Engineering Faculty, Energy Department, Marconi University, Rome, Italy, 2014.

BOHART, G.S.; ADAMS, E.Q. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.** J. American Chemical Society, v.42, p.523-544, 1920.

BORBA, C.E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, Brasil, 2006.

BORSZOWSKI, P.R.; ANHAIA, S.F. **Alternativas Ecológicas de Utilização de Cinzas de Biomassa vegetal: corretivo para acidez do solo e recuperação de áreas degradadas.** Gestão Ambiental na Agropecuária, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 2012.

BOSINCO, S. **Interaction Mechanisms between Hexavalent Chromium and Corncob.** Environmental Technology, v. 17, n. 1, p. 55-62, 1996.

BRAND, M.A. **Fontes de Biomassa para a Geração de Energia.** Disponível em: <http://www.solumad.com.br/artigos/201011171818441.pdf>, 2011.

BRASIL, **Ministério da Agricultura.** Disponível em 26/06/2016: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas>.

BREA, P.; DELGADO, J.A.; ÁGUEDA, V.I.; UGUINA, M.A. **Modeling of breakthrough curves of N₂, CH₄, CO, CO₂ and a SMR type off-gas mixture on a fixed bed of BPL activated carbono.** Department of Chemical Engineering, Universidad Complutense de Madri, Spain, 2017.

BRIDGEMAN, T.G.; DARVELL, L.I.; JONES, J.M.; WILLIAMS, P.T.; FAHMI, R.; BRIDGEWATER. **Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops.** Journal Fuel 86:60-72, 2007.

BRUNO, J.C.; PUIG-ARNAVAT, M.; CORONAS, A. **Review and analysis of biomass gasification models.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, p.2841–285, 2010.

BRYDEN, K.M.; HAGGE, M.J. **Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass.** Chemical Engineering Science, v.57, n.14, p.2811-2823, 2002.

CACURO, T.A.; WALDMAN, W.R. **Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades.** UFSCarlos – SP, Brasil, 2015.

CALEGARI, L.; FOELKEL, C.E.B.; HASELEIN, C.R.; ANDRADE, J.L.S.; SILVEIRA P.; SANTINI, E.J. **Características de Algumas Biomassas Usadas na Geração de Energia no Sul do Brasil.** Biomassa e Energia. V.2, n.1, p. 37-46, 2005.

CAMPONERO, J.; TENÓRIO, J.A.S. **Técnicas de Análises Químicas.** Estudo Dirigido PMI 2201 – Análises Térmicas, Brasil, 2001.

CAMPOS, L.P. **Aplicação de Cinzas de Bagaço de cana-de-açúcar nos atributos químicos e biológicos do solo.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Paulista, Campus de Jaboticabal-SP, Brasil, 2014.

CANILHA, L.; MILAGRES, A.; SILVA, S; SILVA, J.; FELIPE, M.; ROCHA, G; FERRAZ, A; CARVALHO, W. **Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal.** Revista Analítica, n.44, p.48-53, Brasil, 2010.

CANTELI, A.M.D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2013.

CARNEIRO, E.F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Brasil, 2014.

CHANNIWALA, S.A.; PARIKH, J. **A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels.** Fuel, v.81, p.1051–1063, 2002.

CHEN, W-H.; PENG, J.; BI, X.T. **A State-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and application.** Department of Aeronautics and Astronautics, National Cheng Kung University, Taiwan, 2015.

CHESTER, A.W. **Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial.** New York: Springer, 2010.

CHIVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. **Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling.** Water Air Soil Pollut, v.223, p.2373-2386, 2012.

CHU, K.H. **Improved fixed bed models for metal biosorption.** Chemical Engineering Journal, v. 97, p. 233-239, 2004.

CHU, K.H. **Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models.** Journal of Hazardous Materials. Issue, 1-3, v.177, p.1006-1012, 2010.

CHYTIL, S.; LIND, A.; VANHAECKE, E.; BLEKKAN, E.A. **Preparation and Characterization of $Mn_xO_y - Al_2O_3$ Sorbents for H_2S removal from Biomass Gasification Gas.** Norway, 2012.

CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira – GRÃOS.** Observatório Agrícola. Brasília- Brasil, 2015.

CONDON, J.B. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption – Measurements and Theory.** Roane State Community College – USA, 2006.

CORDEIRO, G.C. et al. **Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars.** Cement and Concrete Composites, v. 30, n. 5, p. 410-418, 2008.

CORRÊA, N.V. **Análise da viabilidade da co-geração de energia elétrica em ciclo combinado com gaseificação de biomassa de cana de açúcar e gás natural.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro -RJ, Brasil, 2001.

CORSINO, M.C. **Centro de Produções Técnicas (CPT).**www.cpt.com.br; Brasil, 14/03/2017.

COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO_2 .** Departamento Engenharia de Materiais, UFCG-PB e UFSCar-SP, Brasil, 2006.

CRUZ, R.S. **Óxidos Mistos e Microporosos preparados pelo método sol-gel como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida.** Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

DAHLAN I.; LEE K. T.; KAMARUDDIN A.H.; MOHAMED A.R. **Analysis of SO₂ sorption capacity of rice husk ash (RHA)/CaO/NaOH sorbents using response surface methodology (RSM): un-treated and pre-treated RHA,** *Environ. Sci. Technol.* 42 1499–1504, 2008.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução.** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1992.

DERMIBAS, A. **Combustion characteristics of different biomass fuels.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v.30, p.219–230, 2004a.

DERMIBAS, A. **Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.72, p.243-248, 2004b.

DERMIBAS, A. **Competitive liquid fuels from biomass.** *Applied Energy*, v.88, p.17-28, 2011.

DÍAS, J. M. R. **Caracterização e Avaliação das Cinzas do Bagaço de Cana-de-Açúcar como Adsorvente na Remoção dos Íons Cd(II), Ni(II) e Zn(II) de Soluções Aquosas.** Tese de Doutorado, UFPE, Brasil, 2013.

DOUDART de la GRÉE, G.C.H.; FLOREA, M.V.A.; KEULEN, A.; BROUWERS, H.J.H. **Contaminated biomass fly ashes – Characterization and Treatment optimization for reuse as building materials.** Department of the Built Environment, Unit Building Physics and Services, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2016.

DUAN, F.; CHYANG, C.S.; WANG, Y.J.; TSO, J. **Effect of secondary gas injection on the peanut shell combustion and its pollutant emissions in a vortexing fluidized bed combustor.** School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui Province, China, 2014.

DUMAN, G.; UDDIN, Md. A.; YANIK, J. **The effect of char properties on gasification reactivity.** Faculty of Science, Department of Chemistry, Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey, 2014.

ELSAYED, Y.; SEREDYCH, M.; DALLAS, A.; BANDOSZ, T.J. **Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations.** Corporate Technology, Donaldson Company Inc., Minneapolis, MN 55431, United States - USA, 2009.

FERNANDES, I.J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A.G.; MORAES, C.A.M.; ROCHA, T.L.A.C.; BREHM, F.A.; MODOLO, R.C.E. **Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy.** Materials Characterization Research Group, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil, 2016.

FIGUEIREDO, R.S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética.** Dissertação de Mestrado, UFOP, Minas Gerais, Brasil, 2014.

FREITAS, E.S. **Caracterização da cinza do bagaço da cana de açúcar do Município de Campos dos Goitacazes para usos na construção civil.** Dissertação de Mestrado, UENF, Campos dos Goitacazes – RJ, Brasil, 2005.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. **Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture.** Cement and Concrete Composites, v. 33, n. 4, p. 490-496, 2011.

GALLON, R. **Modelagem e Estimação de Parâmetros da Adsorção de Corantes em Carvão Ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2011.

GAURI, S.; RED, T.B. **An Atlas of Thermal Data for Biomass and Other Fuels.** Colorado School of Mines, National Renewable Energy Laboratory. EUA, 1995.

GERALDO, B.C.A. **Gaseificação da Casca e da Torta da Mamona para Produção de Gás Combustível.** Dissertação de Mestrado, Recife-PE, Brasil, 2013.

GUEDES, C.L.B.; ADÃO, D.C.; QUESSADA, T.P.; BORSATO, D.; GALÃO, O.F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J.M.M.; ROCHA, J.D. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina.** Química Nova, v. 33, n.4, Brasil, 2010.

GUERRA, T. **Estudo por Teoria Funcional da Densidade da Adsorção do 2,4,6-Trinitrotolueno sobre a Superfície de Óxido de Magnésio.** Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

GOMES, B.L.; MARTELLI, F.H.; SILVA, W.T.L. **Caracterização físico-química e morfológica de Biomassa Capim-elefante, Capim-mombaça.bracharia, Sorgo-embrapa e Bagaço de cana-de-açúcar.**III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management. São Pedro-SP, Brasil, 2013.

GONÇALVES, C.S. **Remoção de SO₂ por cinzas volantes de biomassa.** Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro, Portugal, 2014.

GRIFFITHS, P.R.; HASETH, J.A.D. **Fourier Transform Infrared Spectrometry.** Second Edition. New York: Wiley-Interscience, 2007.

HAACK, M.S. **Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho dentro do Sistema de Gestão de Qualidade conforme ABNT NBR ISSO/IEC 17025.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química, 2010.

HACHIMI, A.; VILCOCQ, L.; COURSN, C. KIENNEMANN, A. **Study of olivine supported copper sorbents performances in the desulfurization process in link with biomass gasification.** Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), France, 2014.

HENRIQUES, R.M. **Potencial de geração de energia elétrica no Brasil com resíduos de biomassa para gaseificação.** Tese de Doutorado, COPPE, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2009.

HIGMAN, C.; BURGT, M. **Gasification.** United Kingdom: Elsevier, 2 ed., 435p, 2008.

HO, Y.S.; NG, J.C.Y.; Mckay, G. **Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review.** *Separation and Purification Methods*, v.29, n°2, p.189-232, 2000.

HODAPP, M.J. **Modelagem e simulação de um leito fluidizado: um estudo comparativo.** Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2009.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos resultados em Análise Térmica.** Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.

ITAYA, Y.; KAWAHARA, K.; LEE, C-W.; KOBAYASHI, J.; KOBAYASHI, N.; HATANO, S.; MORI, S. **Dry gas cleaning process by adsorption of H₂S into activated cokes in gasification of carbon resources.** Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan, 2009.

IZIDORO, J.C.; FUNGARO, D.A.; SANTOS, F.S.; WANG, S. **Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites.** Chemical and Environmental Technology Center, Nuclear and Energy Research Institute, São Paulo, Brazil and Department of Chemical Engineering, Curtin University, Australia, 2012.

JAMES B, C. Chapter 2 - **Measuring the Physisorption Isotherm.** In: (Ed.). **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption.** Amsterdam: Elsevier Science, p.29-53. ISBN 978-0-444-51964-1, 2006.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES Jr., T. R.; MILES, T. R. **Combustion properties of biomass.** *Fuel Processing Technology*, v. 54, p.17-46, 1998.

KIM, H.; HAN, J. **The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.12, p.397-416, 2006.

KLAUTAU, J. V. P. **Análise Experimental de uma Fornalha a lenha de Fluxo Cocorrente Para Secagem de Grãos.** Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) PPGERHA, UFPR. Curitiba, Brasil, 2008.

KLOCK, H.; MUÑIZ, G. I.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira** – Material didático. UFPR, Curitiba-PR, 3. ed. Revisada, Brasil, 2005.

KUPRIANOV, V.I.; ARROMDEE, P. **Combustion of peanut and tamarind shells in a conical fluidized-bed combustor: A comparative study.** School of Manufacturing Systems and Mechanical Engineering, Sirindhorn International Institute of Technology, Thammasat University, Thailand, 2013.

KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. S. **Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies.** Water SA, v. 2, n. 29, 2003.

LAMBE, T. W.; WHITMAN, R. V. **Mecánica de suelos.** México: Editora Limusa. ISBN 968-18-1894-6, 1997.

LANDIM, R. **Brasil é o Terceiro exportador Agrícola do Mundo.** O Estado de São Paulo. <http://economia.estadao.com.br/noticias/geral.>, 2010.

LANZERSTORFER, C. **Chemical compositions and physical properties of filter fly ashes from eight grate-fired biomass combustion plants.** School of Engineering and Environmental Sciences, University of Applied Sciences Upper Austria, Stelzhamerstraße 23, A-4600 Wels Austria, 2015.

LEE, C.L.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Rice husk ash sorbent doped with copper for simultaneous removal of SO₂ and NO: Optimization study.** School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Engineering Campus, Seri Ampangan, 14300 Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malaysia, 2010.

LEWANDOWSKI, I.; CLIFTON-BROWN, J.C.; SCURLOCK, J.M.O.; HUISMAN, W.M. **European experience with a novel energy crop.** Biomass Bioenerg 19:209-27, 2000.

LIN, S.H.; WANG, C.S. **Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method.** Journal of Hazardous Materials, v.90, p.205-216, 2002.

LIORANTE, M.J.F.; GARCIA, J.E.C. **Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function dry ashing temperature.** Fuel 85:1273-9, 2006.

LODEIRO, P. **The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies.** Environmental Pollution, v. 142, n. 2, p. 264-273, 2006.

LORA, E. E.; GÓMEZ, E.O.; CORTEZ, L.A. **Biomassa para energia.** 1 ed., 728p, São Paulo: Editora da Unicamp, Brasil, 2009.

LORENZI, C.E. **Impactos ambientais e energéticos provocados pela substituição de motores de combustão interna por células a combustível em veículos automotivos.** Dissertação de Mestrado, IMT, São Caetano do Sul-SP, Brasil, 2009.

MALI, S.S.; SHINDE, P.S.; BETTY, C.A.; BHOSALE, P.N.; LEE, W.J.; PATIL, P.S. **Nanocoral architecture of TiO₂ by hydrothermal process: Synthesis and characterization.** Thin Film Materials Laboratory, Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur, 2011.

MARTIRENA, F.; MIDDENDORF, B.; DAY, R.L.; GEHRKE, M.; MARTÍNEZ, L.; et al. **Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw.** Cem Concr Res 36:1056-61, 2006.

MASCARENHAS, A.J.S.; OLIVEIRA, E.C.; PASTORE, H.O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho.** Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2001.

MASIA, A.A.T.; BUHRE, B.J.P.; WALL, T.F. **Use of MTA to predict deposition behavior of biomass fuels.** Fuel 86:2446-56, 2007.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5^a edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p., 1993.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass.** Bioresource Technology, v.83, p.37–46, 2002a.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 2): conversion technologies.** Bioresource Technology, v.83, p.47–54, 2002b.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 3): gasification technologies.** Bioresource Technology, v.83, p.55–63, 2002c.

MEDEIROS, J.A.; LUCENA, G.L.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; VENTURA, W.S.N.; SILVA, E.O.; MARQUES, D.I.D.; QUIRINO, M.R. **Síntese de Nanoestruturas de CuO em curto tempo utilizando o método hidrotermal de microondas (HMO).** Congresso Brasileiro de Química – Química e Sociedade, Natal-RN, Brasil, 2014.

MESSINA, L.I.G.; BONELLI, P.R.; CUKIERMAN, A.L. **Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion. Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía – PINMATE**, Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Intendente Güiraldes, Buenos Aires, Argentina, 2015.

MMA (Ministério do Meio Ambiente), mma.gov.br/clima/convenção-das-nações-unidas/acordo-de-paris, 22/04/2016.

MME (Ministério de Minas e Energia), **Matriz Energética Brasileira**, mme.gov.br, 22/04/2017.

MOHAMED, A.; AHSANULHAQ, Q.; PAMESWAR, H.; MIR, W.A. **Formamide driven synthesis of well-aligned ZnO nanorod arrays on glass substrate.** Department of Physics, University of Tulsa, US. Al-Azhar University of Gaza, Gaza, Palestine. Center of Excellence in Nanotechnology and Department of Chemistry, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia. Department of Physics, Fergusson College, Maharashtra, India, 2010.

MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E. A.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, JR, H. **Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation.** Cement & Concrete Composites. v.31 p. 22–28, 2009.

MOTHÉ, C.G.; AZEVÊDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**. 2 ed., 324p, São Paulo, Brasil, 2002.

MOURA, C.P.D. **Estudo de remoção do benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno dissolvidos em água por adsorção em organossilica periódica mesoporosa (PMO)**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFCE, Fortaleza, Brasil, 2012.

NAIK, BR.; KRAUS, RN. **Concr Int**, 25:55–62, 2003.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Marquette University, 2009.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção – Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Editora UFC, Fortaleza, Brasil, 2014a.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. R. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014b.

NASCIMENTO, G.E. **Avaliação do processo adsorptivo para remoção de ácidos naftênicos presents em mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorvente do tipo MCM-41 modificado**. Tese de Doutorado, UFPE, Recife, Brasil, 2016.

NAVARRO, M.L.M; CHIARO, S.S.X.; ARROYO, P.A.; PINTO, R.C.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.M.A.G.U. **TPR e DRX de Zeólita Cu-Y tratadas com sais de cobre**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador – Bahia, Brasil, 2005.

NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. **Infrared Spectra of Inorganic Compounds**. Chemical Physics Research Laboratory, Mldland – Michigan, USA, 1971.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties**. New York: Springer, 2010.

NOGUEIRA, M.F.M. **Biomassa Energética: Caracterização da Biomassa**. I Escola de Combustão, Florianópolis – SC, Brasil, 2007.

NOGUEIRA, M.F.M.; RENDEIRO, G; BARRETO, E.J.F. **Caracterização Energética da Biomassa Vegetal. Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Ministério de Minas e Energia, p. 52-63, Brasília, Brasil, 2008.

OLIVEIRA, D.L.A. **Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação no solo**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de1 Paulista, Campos de Jaboicabal, Brasil, 2015.

ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais fundamentos e aplicações.**Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEN, M. **Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation.** Department of Environmental Engineering, Firat University, Turkey and Department of Chemical Engineering, Firat University, Turkey, 2014.

PATIL, S.V.; SOROKHAIBAM, L.G.; BHANDARI, V.M.; KILLEDAR, D.J. **Investigating role os Sulphur specific carbono adsorbents in deep desulphurization.** Chemical Engineering & Process Development Division, CSIR-National Chemical Laboratory, India, 2014.

PAULA, L.E.R.; TRUGILHO, P.F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M.L. **Characterization of Residues from Plant Biomass for use in Energy Generation.** Cerne, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PÉCORA, A.A.B.; ÁVILA, I.; LIRA, C.S.; CRUZ, G.; CRNKOVIC, P.M. **Prediction of the Combustion Process in Fluidized bed on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamics behaviors.** University of Campinas, Scool of Mechanical Engineering, S.P., Brazil, 2014.

PERES, S. **Catalytic indirectly gasification of bagasse.** Ph.D. Thesis. Florida/USA: University of Florida, 1997.

PINHEIRO, G.F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J.T. **Densidade Energética de Resíduos Vegetais.** Revista Biomassa e Bioenergia, vol.2, n°2, p.113-123, 2005.

QUIRINO, W.F.; VALE, A.T.; ANDRADE, A.P.; ABREU, V.L.; AZEVEDO, A.C. **Poder calorífico da madeira e de madeirais lignocelulósicos.** Revista da Madeira, v.89, p.100-106, Brasil, 2005.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M.F.; BRASIL, A.; CRUZ, D.O.; GUERRA, D.R.; MACÊDO, E.N.; ICHIHARA, J. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida – soluções energéticas para a Amazônia.** 1 ed., 192p, Brasília: editora do Ministério de Minas e Energia, 2008.

RICHARDSON, Y.; BLIN, J; JULBE, A. **A Short overview on purification and conditioning of Syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts.** Biomass Energy and Water and Environmental Engineering, France, 2012.

ROCHA, A.C.M.A. **Estudo da remoção de corantes em colunas de leito fixo utilizando como adsorventes quitosana e escama de peixe.** Tese de Doutorado, UFAL, Maceió, Brasil, 2011.

ROCHA, A.L.T. **Investigação Comparativa das Propriedades Estruturais do Diboreto de Magnésio dopado com Compostos de Carbono.**Dissertação de Mestrado, UNESP, São Paulo, Brasil, 2009.

ROCHA JUNIOR, C.A.F.; SANTOS, S.A.C.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas volantes de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica.** PPEQ – UFPA, Brasil, 2012.

RODRIGUES, L.D.; SILVA, I.T.; ROCHA, B.R.; SILVA, I.M. **Uso de briquetes compostos para produção de energia no estado do Pará.** Encontro Energético do Meio Rural - AGRENER, Campinas, SP, Brasil, 2002.

RODRIGUEZ, G. Y. **Estudo da Cinética e do Equilíbrio da Adsorção da Cepamicina C em Resina de Troca Iônica e Simulação do Processo Contínuo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2011.

RONKKONEN, H.; SIMELL, P.; NIEMELA, M.; KRAUSE, O. **Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas part 2: Performance and sulfur tolerance of rhodium based catalysts.** Aalto University, School of Science and Technology, Department of Biotechnology and Chemical Technology. Technical Research Centre of Finland, Journal Elsevier, Finland, 2011.

SAG, Y.; AKTAY, Y. **Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(IV) ions by chitin in packed column reactor.** V.36, p.1187-1197, 2001.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. **A review on biomass as a fuel for boilers.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15, p.2262–2289, 2011.

SALES, A.; LIMA, S.A. **Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement.** Waste Management, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, 2010.

SANTANA, C.N. **Síntese Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos.** Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

SANTIAGO, C. **Fisorción –Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental.** Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural. Espanha, 2012. Site: <https://pt.scribd.com/>.

SANTOS, A.L.N.; JÚNIOR, E.A.A.; MATOS, J.M.E. **Síntese Hidrotermal e Caracterização do óxido de zinco.** Departamento de Química, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – UFPI – CCN, Teresina – Piauí, Brasil, 2010.

SANTOS, H.; PERES, S. **Aproveitamento dos resíduos de biomassa da construção civil (RCC) para geração de combustíveis sólidos (pellets) e gasosos.** Prêmio Odebrecht para desenvolvimento sustentável, 20p, Brasil, 2012.

SAMOKHVALOV, A.; TATARCHUK, B. **A Characterization of active sites, determination of mechanisms of H₂S, COS and CS₂ sorption and regeneration of ZnO low-temperature sorbents: past, current and perspectives.** Department of Chemical Engineering, Auburn University, USA, 2011.

SAVY, D., PICCOLO, A. **Physical- Chemical characteristics of lignins separated from biomasses for Second-Generation ethanol.** Università di Napoli Federico II, Portici Italy, 2014.

SENGLEI, DU.; HAIPING, Y.; KEZHEN, Q.; XIANHUA, W.; HANPING, C. **Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash.** State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology), Hubei Province, China, 2014.

SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O. **Estudo Cinético da Biomassa a partir de resultados Termogravimétricos.** Área Interdisciplinar de Planejamento de Sistemas Energéticos. Faculdade Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP-Brasil, 2003.

SHI, Z.; YAO, S.; SUI, C. **Application of fly ash supported titanium dioxide for phenol photodegradation in aqueous solution.** School of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China, 2011.

SILVA, A.M.; CORDEIRO, F.C.M.; CUNHA, E.C.; LEÃO, V.A. **Fixed-bed and Stirred-Tank Studies of Manganese Sorption by Calcite Limestone.** Industrial & Engineering Chemistry Research. Issue 38, v.51, p.12421-12429, 2012.

SILVA, M.B.; MORAIS, A.S. **Avaliação Energética do Bagaço de Cana em Diferentes Níveis de Umidade e Grau de Compactação.** XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2008.

SILVA, M.L.P.; SILVA, Y.C.; RODRIGUES, M.G. **Modificação Pós-Síntese da Zeólita X pela Impregnação de Magnésio.** Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Brasil, 2008.

SILVA, M.G.C e VIEIRA, M.G.A. **Propriedades de Adsorventes/Bio-adsorventes aplicados a Processos Ambientais em fase líquida.** Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produto – Faculdade de Engenharia Química- Universidade Estadual de Campinas – SP – Brasil, 2012.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identifications of Organic Compounds;** 7ª edição, New York, USA, 2012.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy.** Second Edition. New York: CRC Press, 2011.

SOUZA-AGUIAR, E.F. **Biocombustíveis e a Refinaria do Futuro.** Escola de Química/UFRJ e CENPES/PETROBRAS, 2011.

SOUZA, L.F.S. **Preparação e Caracterização de catalisadores heterogêneos do tipo óxido de magnésio obtido pelo método de moagem mecânica de alta energia para a produção de biodiesel etílico.** Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, Brasil, 2010.

SOUZA, R.C.; LEMOS, S.C.S.L.; MARINHO, J.Z.; ROMEIRO, F.C.; MOTTA, F.V.; LIMA, R.C. **Síntese Rápida de Nanoestruturas de óxido de zinco**. Congresso Brasileiro de Química – Química dos Materiais, Recife-PE, Brasil, 2012.

SRINIVAS, S.; MALIK, R.K.; MAHAJANI, S.M. **Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas and CO₂**. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay. Energy for Sustainable Development. Volume XI – n°. 4, India, 2007.

SUBRAMANIAN, S.; PANDE, G.; WEIRELD, G.; GIRAUDON, J.M.; LAMOINER, J.F.; BATRA, V.S. **Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon**. Industrial Crops and Products, 2013.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, Brasil, 2006.

TC WI. **Chemical Analyses – Determination of loss on ignition in sediment, sludge, soil, and waste**. Élément introductif — Élément central — Élément complémentaire. Standard European - 2003.

TEIXEIRA, E.R.; MATEUS, R.; CAMÕES, A.F.; BRAGANÇA, L.; BRANCO, F.G. **Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material**. CTAC, Department of Civil Engineering, School of Engineering, University of Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal 2016.

THOMAS, H.C. **Chromatography: A problem in kinetics**. Annals N. York Academy of Sciences, v.9, p.161-182, 1948.

THOMAS, H.C. **Heterogeneous ion exchange in a flowing system**. Contribution from the Department of Chemistry of Vale University, v.66, p. 1664-1666, 1944.

THOMMES, M.; KANEKO, K; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. **Physisorption of gases with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC TECHNICAL REPORT)**, USA, 2015.

THY, P.; JENKINS, B.M.; GRUNDTVIG, S.; SHIRAKI, R.; LESHER CE. **High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes**. Fuel, 85:783-95, 2006.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; DUCA, D.; PEDRETTI, E.F.;CORINALDESI, F.; ROSSINI, G. **Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery**. Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali dell'Universita` Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, Monte Dago, Italy, 2013.

TSIAKMAKIS, S.; MERTZIS, D.; DIMARATOS, A.; TOUMASATOS, Z.; SAMARAS, Z. **Experimental study of combustion in a spark ignition engine operating with producer gas from various biomass feedstocks.** Laboratory of Applied Thermodynamics, Department of Mechanical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, 2014.

TSOURIS, C. **Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water.** *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 23, p. 10243-10249, 2011.

UVIBRA. **Produção de uvas, elaboração de vinhos e derivados.** Secretaria da Agricultura do Rio Grande do Sul. Bento Gonçalves, Brasil, 2014.

VAN SÖEST, R.; ROBERTSON, J. **Analysis of forages and fibrous foods: a laboratory manual.** Ithaca, NY: Cornell University, 1985.

VASQUES, A.R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2008.

VASQUES, E.C. **Adsorção do corante amarelo crepúsculo (*Sunset Yellow INS 110*) presente em efluente da indústria de refrigerante: Estudo em batelada e coluna de leito fixo.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2014.

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K. VASSILEVA, C.G. **An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification.** Institute for Energy and Transport, Joint Research Centre, European Commission, Netherlands, 2013a.

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K. VASSILEVA, C.G. **An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization technological and ecological advantages and challenges.** Institute for Energy and Transport, Joint Research Centre, European Commission, Netherlands, 2013b.

VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G.; VASSILEV, V.S. **Advantages and disadvantages of compositions and properties of biomass in comparison with coal: An overview.** Institute of Mineralogy and Crystallography, Sofia – Bulgaria, 2015.

VEASEY, N. **X-Ray: See Through the World Around You.** USA: Studio 224, ISBN 0670020400, 2008.

VICENTE, A.F.F. **Aplicação de cinzas volantes na dessulfurização de efluentes gasosos.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro, Portugal, 2015.

VIEIRA, A.C. **Caracterização da Biomassa proveniente de Resíduos Agrícolas.** Dissertação de Mestrado, Cascável-Paraná, Brasil, 2012.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1272-1278, 2009.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia.** Dissertação de mestrado, UFSC - Florianópolis/SC, Brasil, 2007.

VOLESKY, B.; PRASETYO, I. **Cadmium removal in a biosorption column,** *Biotechnology and Bioengineering Adv.* v. 43, p.1010-1015, 1994.

VU, ANH-TUAN; JIANG, S.; HO, K.; LEE, J.B.; LEE, CHANG-HÁ. **Mesoporous Magnesium oxide and its composites: Preparation, characterization and removal of 2-chloroethyl ethyl sulfide.** Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul, Republic of Korea, 2015.

WENDER. **Gás de Síntese,** PUC – Rio de Janeiro, Certificação Digital nº 0410384/CA, 1996.

WISELOGEL, A.E.; AGBLEVOR, F.A.; JOHNSON, D.K.; DEUTCH, S.; FENNELL, J.A.; SANDERSON, M.A. **Compositional changes during storage of large round switchgrass bales.** *Bioresour Technol* 56:103-9, 1996.

WOOLCOCK, P. J.; BROWN, R. C. **A Review of Cleaning Technologies for biomass – derived Syngas;** Iowa State University, Biorenewables Research, USA, 2013.

XU, R.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. **Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed.** Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources, ICFAR, Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Western Ontario, Canada, 2009.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. **A new model for heavy metal removal in a biosorption column.** *Adsorption Science & Technology*, v.19, nº1, p.25-43, 2001.

YANG, X.; AL-DURI, B. **Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 25-34, 2005.

YANG, R.T.; BENTON, D.F. **Adsorbents: Fundamentals and Applications.** University of Michigan, 2003.

YANG, Y.B.; RYU, C.; KHOR, A.; YATES, N. E.; SHARIFI, V. N.; SWITENBANK, J. **Effect of fuel properties on biomass combustion.** Part II: modelling approach – identification of the controlling factors. *Fuel* v.84, p.2116-2130, 2005.

YOON, Y.H.; NELSON, J.H. **Application of gas adsorption kinetc. A theoretical model for respirator cartridge service life.** *Am Ind Hyg Assoc J.*, v.45, p.509-16, 1984.

YU, Q.; SAWAYAMA, S.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; ISOJIMA, Y. **The reaction between rice husk ash and Ca(OH) solution and the nature of its product.** *Cem Conr Res* 29:37-43, 1999.

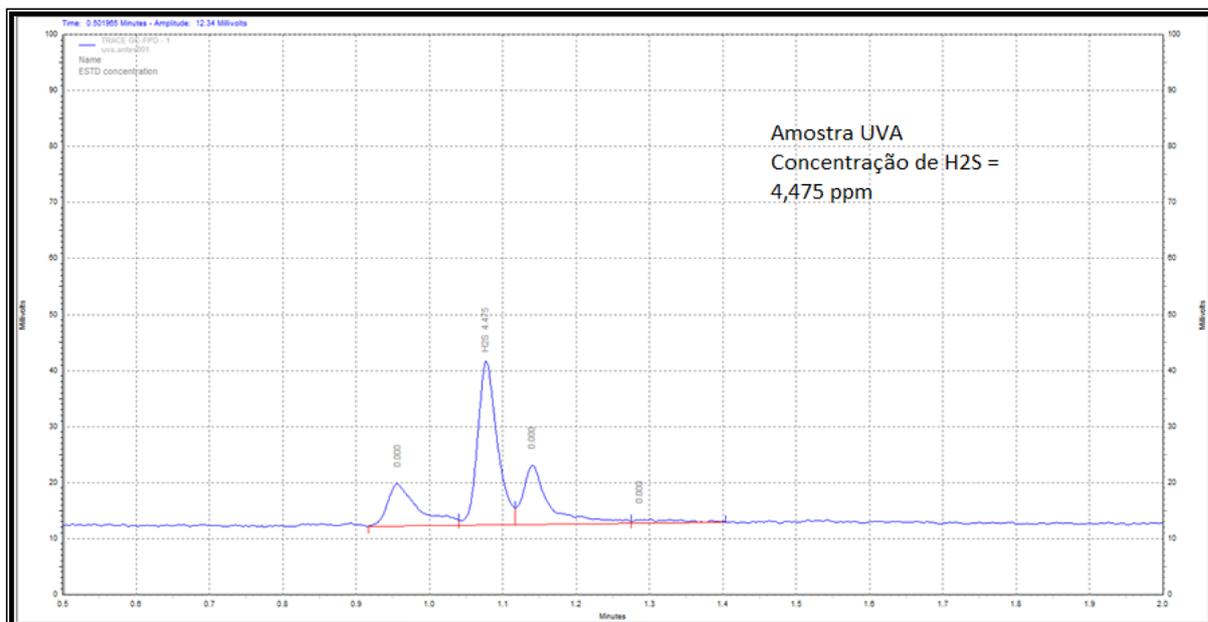
ZAGO, J.F. **Influência das Características Físico-químicas de carvões ativados na adsorção de Saxitoxinas.** Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2010.

ZHAO JIANG; MENG MEN LI; PEI QIN; TAO FANG. **Insight into the adsorption and decomposition mechanism of H₂S on clean and S-covered Au (100) surface: A theoretical study.** School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, China, 2014.

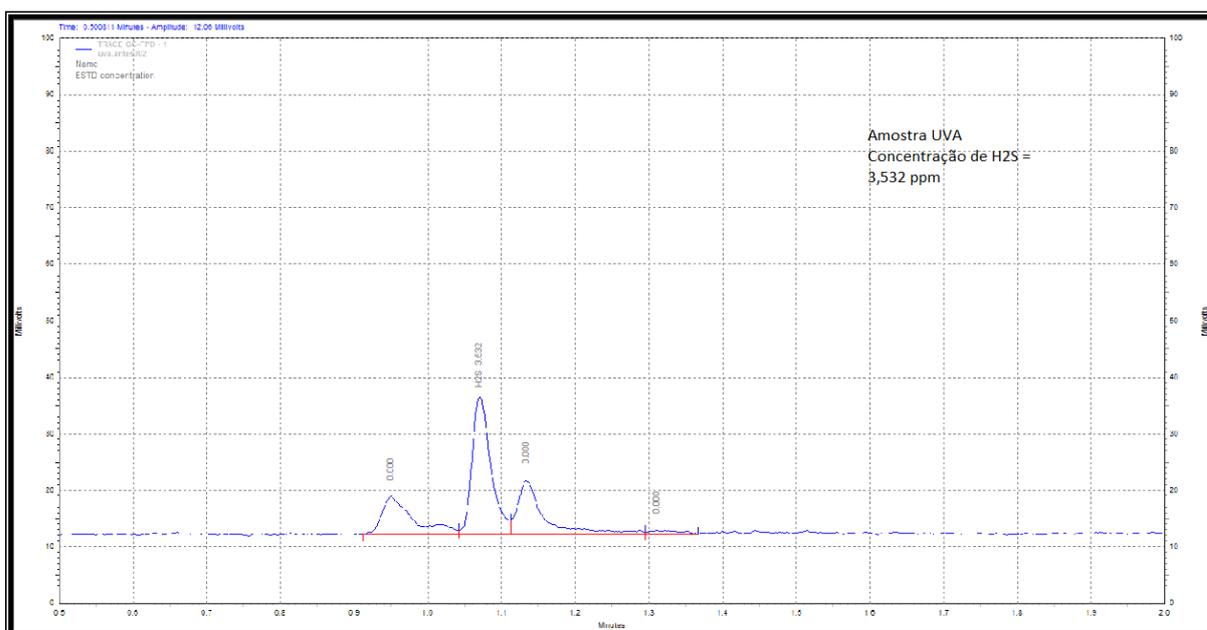
ZUNATTA, F.L. **Desenvolvimento e avaliação de um de biomassa e estudo do potencial de produção de biogás com resíduos agrícolas e da avicultura.** Tese de Doutorado, UFV, Viçosa-MG, 87p, Brasil, 2011.

APÊNDICE

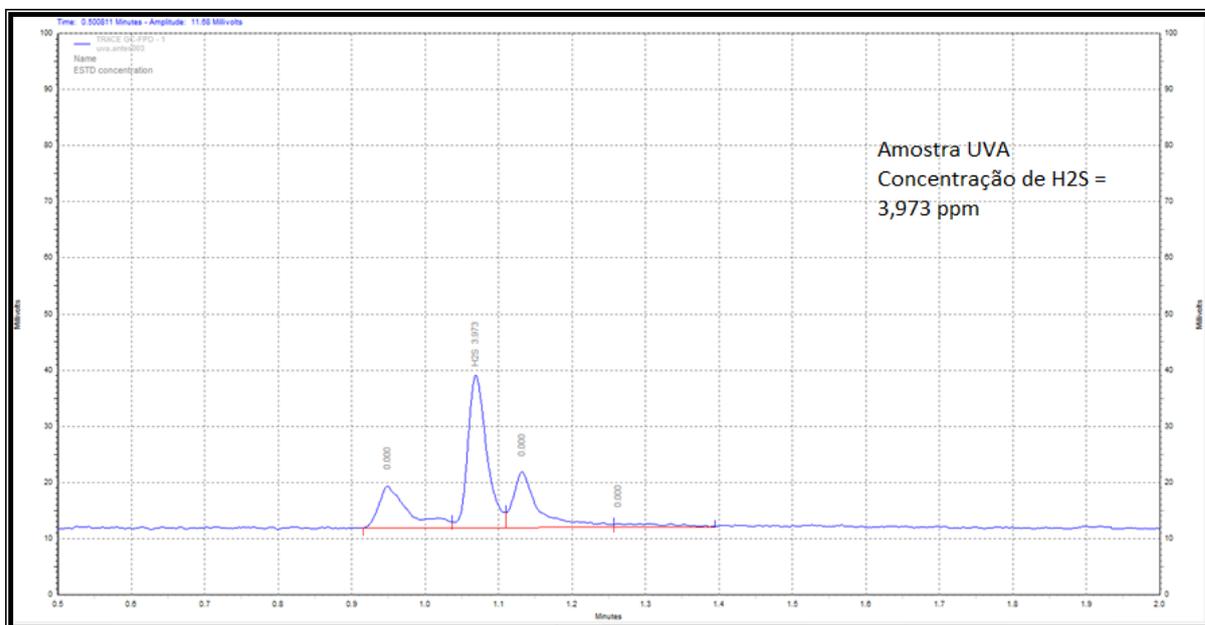
Resultado na cromatografia da gaseificação da casca da uva preta de concentração do H_2S 4,475ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação da casca da uva preta de concentração do H_2S 3,532 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação da casca da uva preta de concentração do H₂S 3,973 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação da casca da uva preta de concentração do H₂S, não detectado, após a coluna de adsorção.

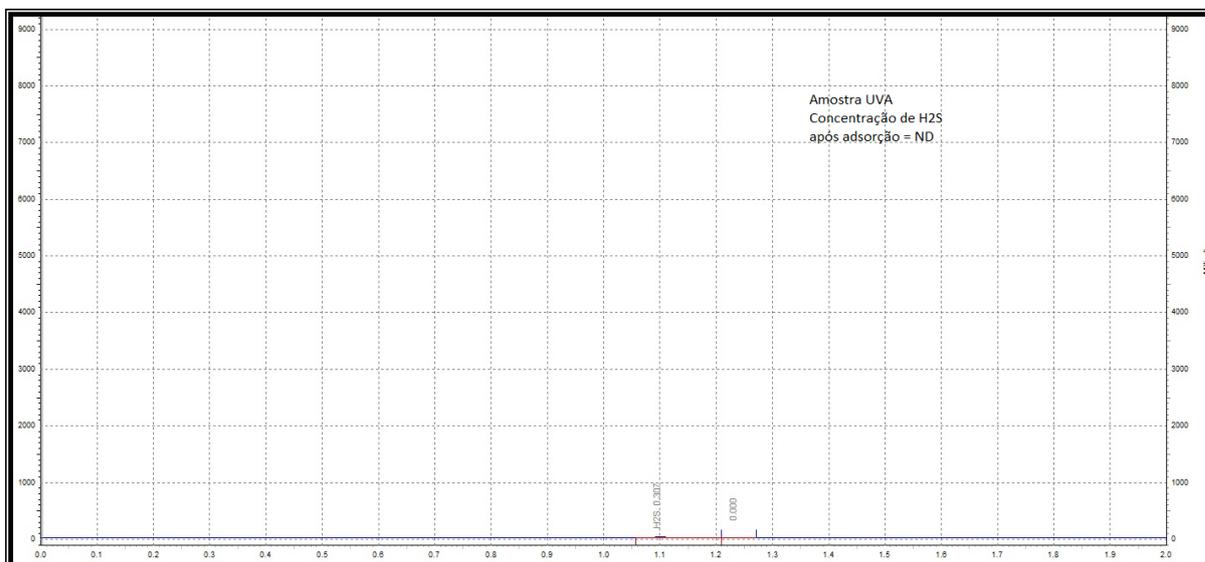
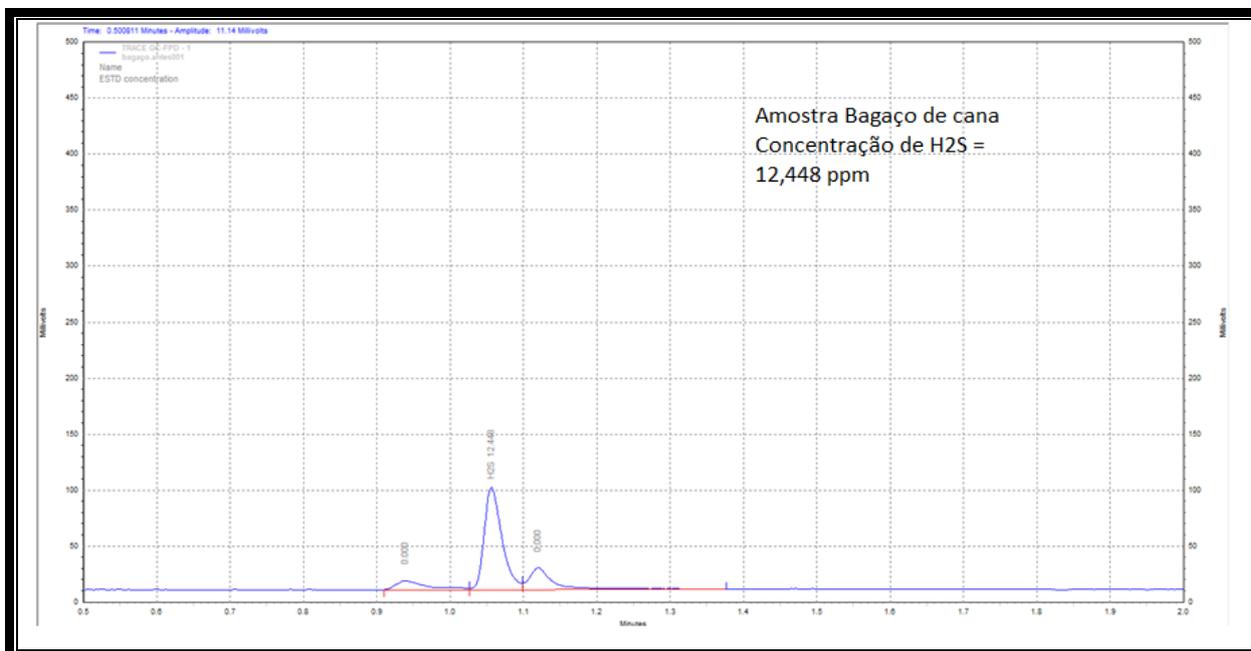


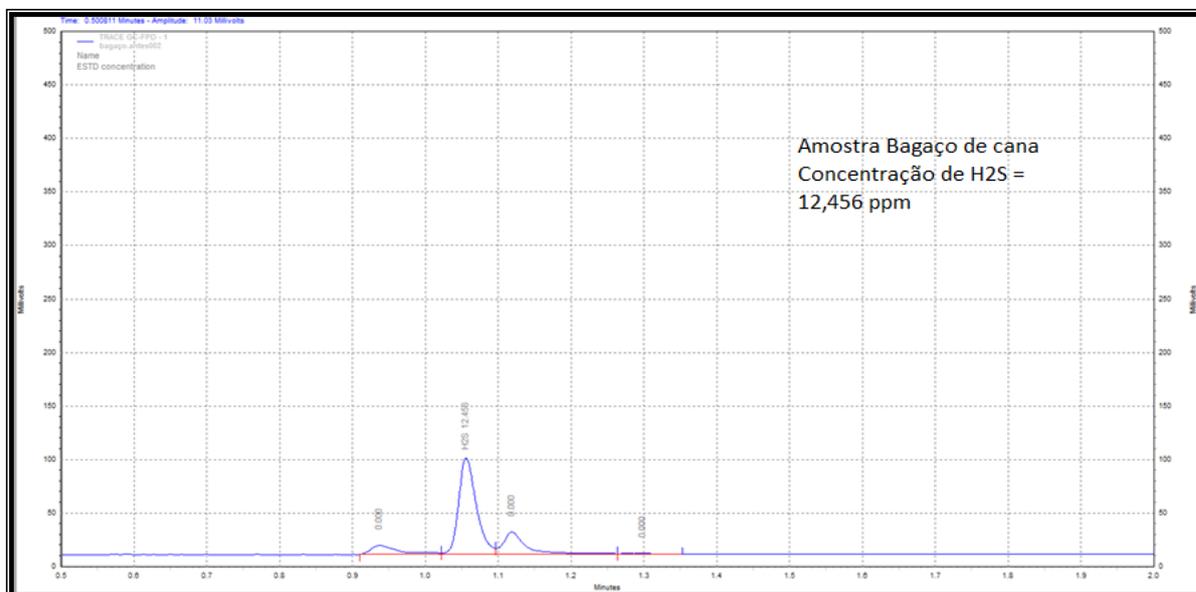
Gráfico da gaseificação da casca da uva preta.



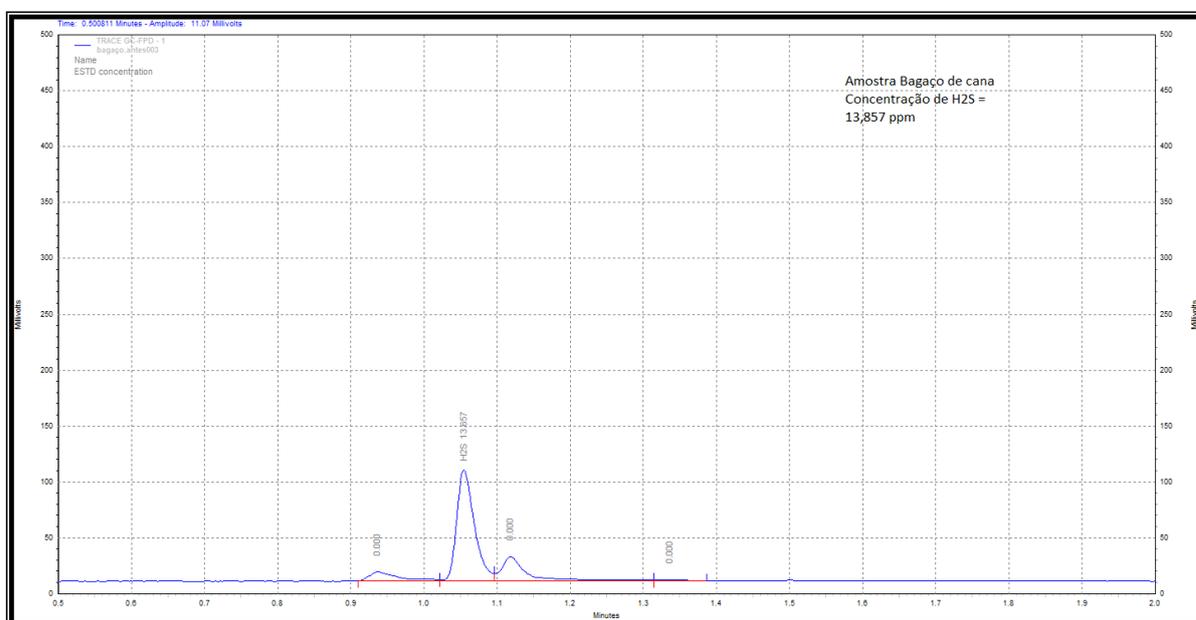
Resultado na cromatografia da gaseificação do bagaço de cana de açúcar de concentração do H₂S 12,448 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação do bagaço de cana de açúcar de concentração do H_2S 12,456 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação do bagaço de cana de açúcar de concentração do H_2S 13,857 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação do bagaço de cana de açúcar de concentração do H_2S , não detectado, após a coluna de adsorção.

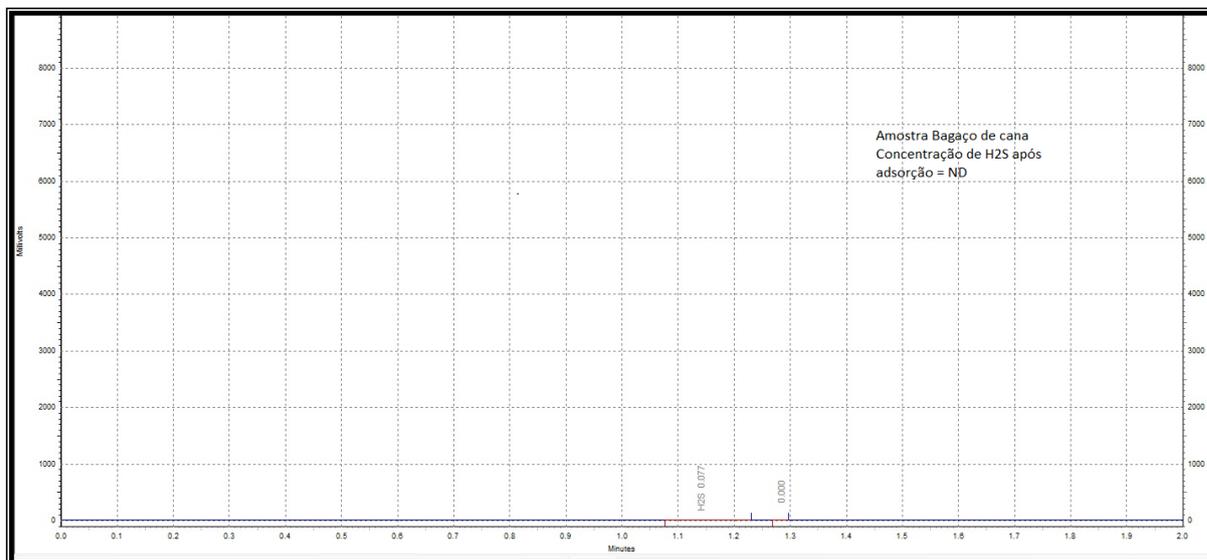
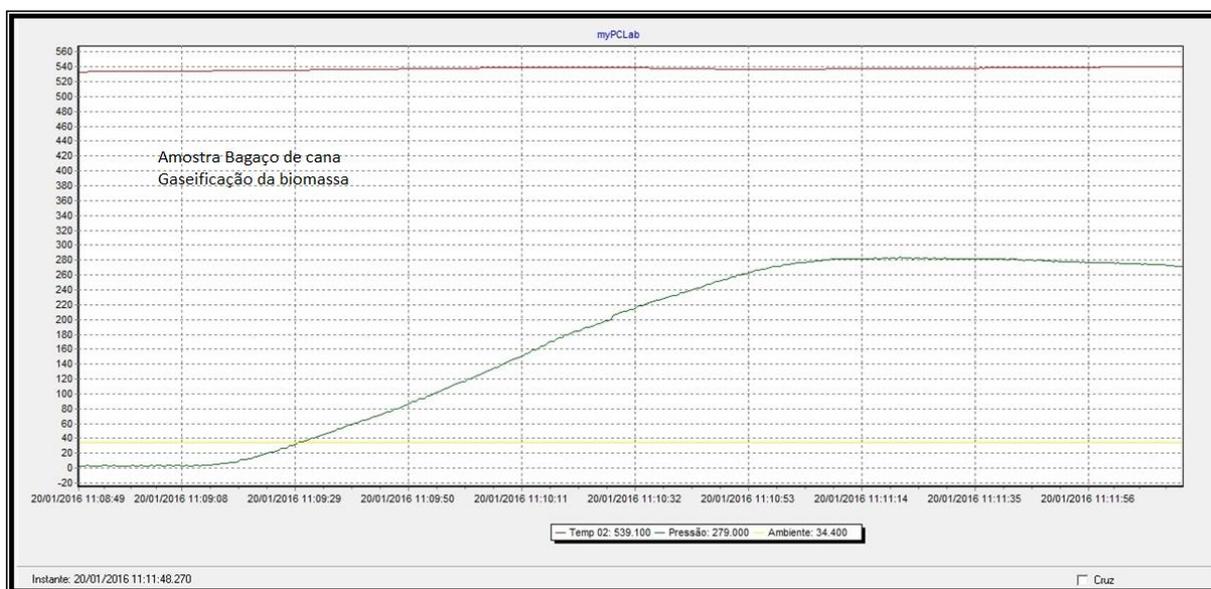
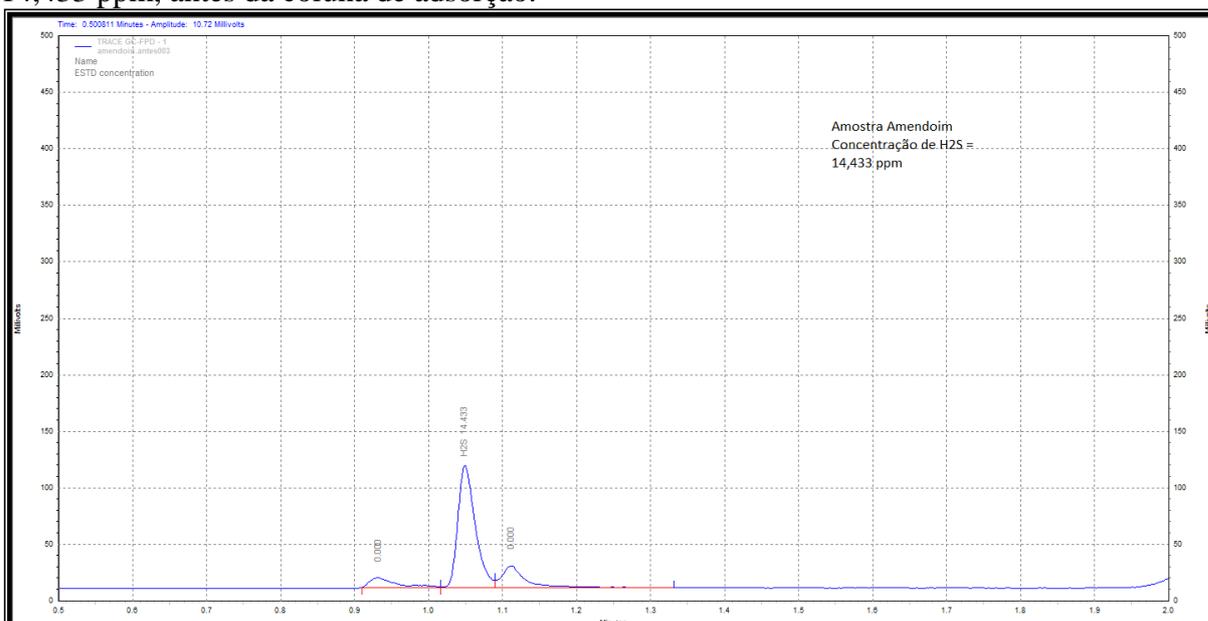


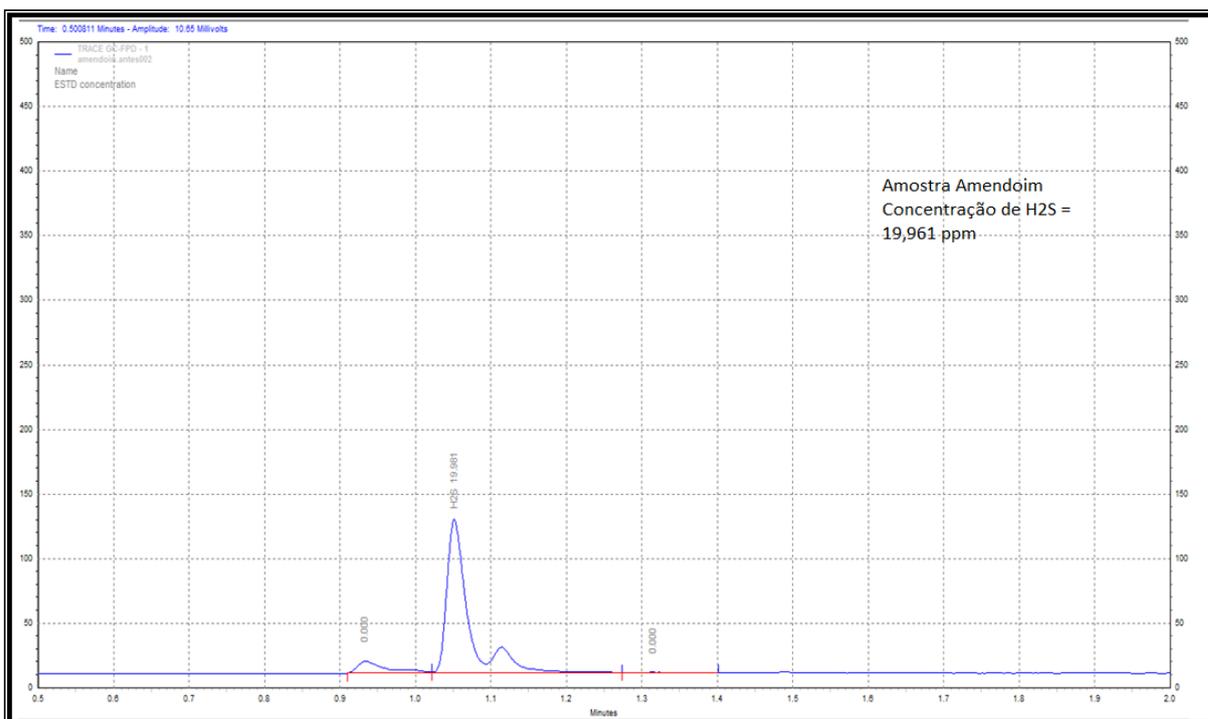
Gráfico da gaseificação do bagaço de cana de açúcar.



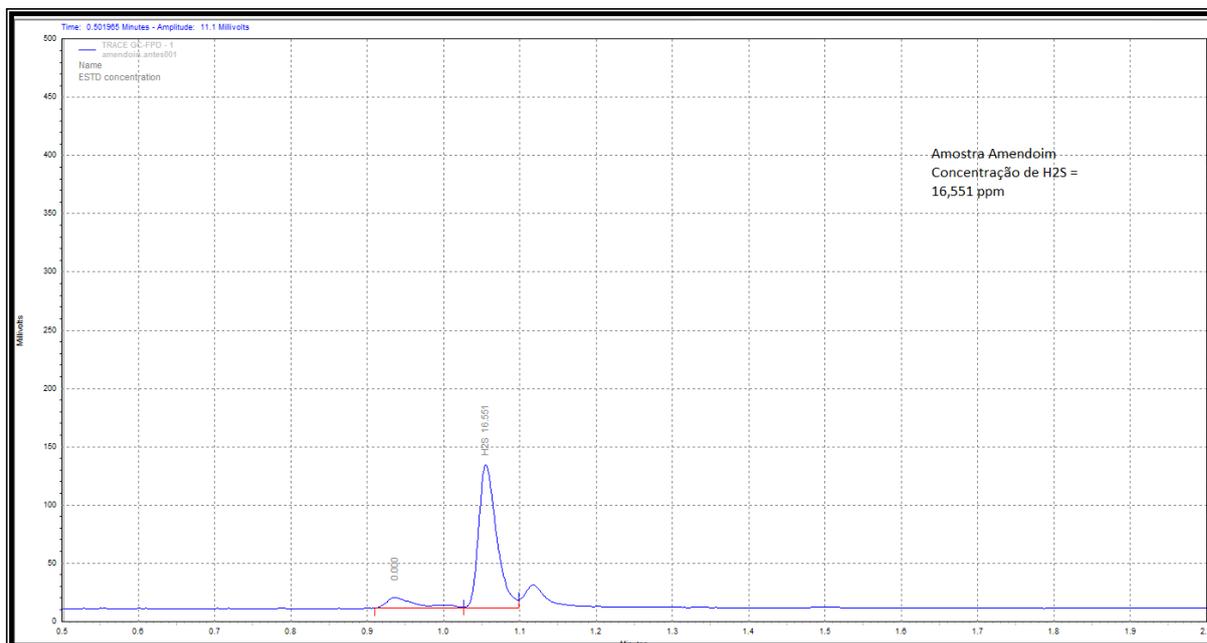
Resultado na cromatografia da gaseificação da casca do amendoim de concentração do H₂S 14,433 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação da casca do amendoim de concentração do H₂S 19,961 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação da casca do amendoim de concentração do H₂S 16,551 ppm, antes da coluna de adsorção.



Resultado na cromatografia da gaseificação da casca do amendoim de concentração do H₂S, não detectado, após a coluna de adsorção.

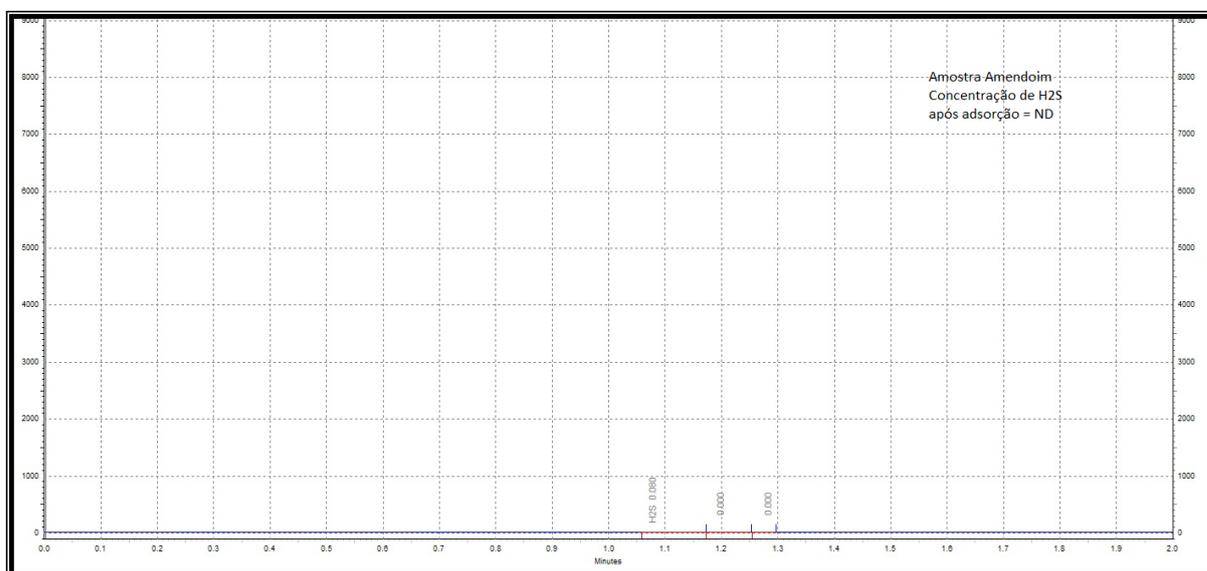


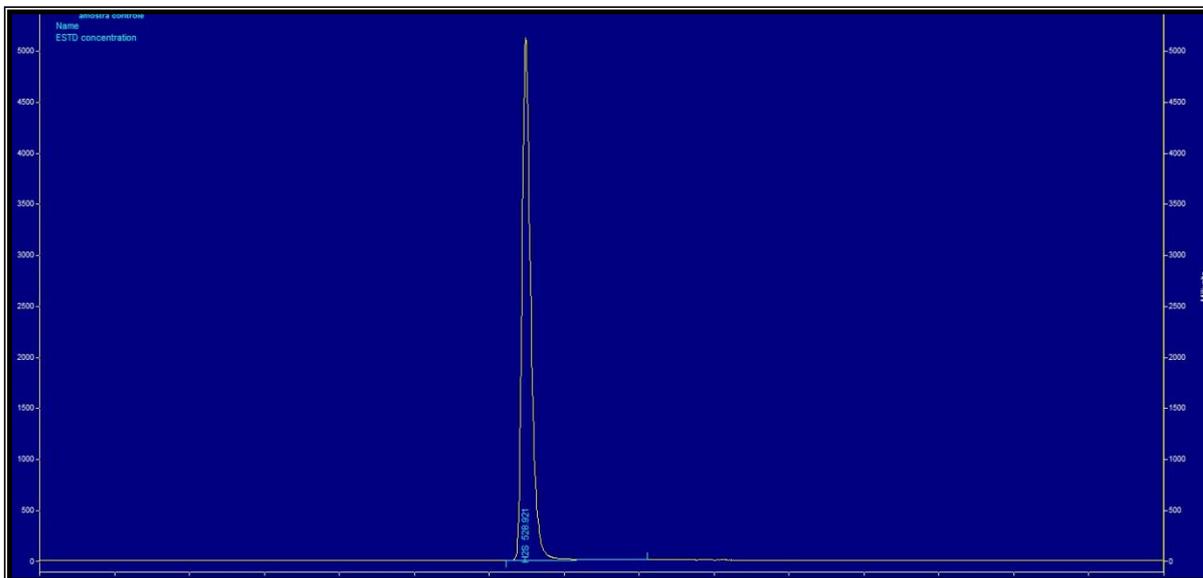
Gráfico da gaseificação da casca do amendoim.



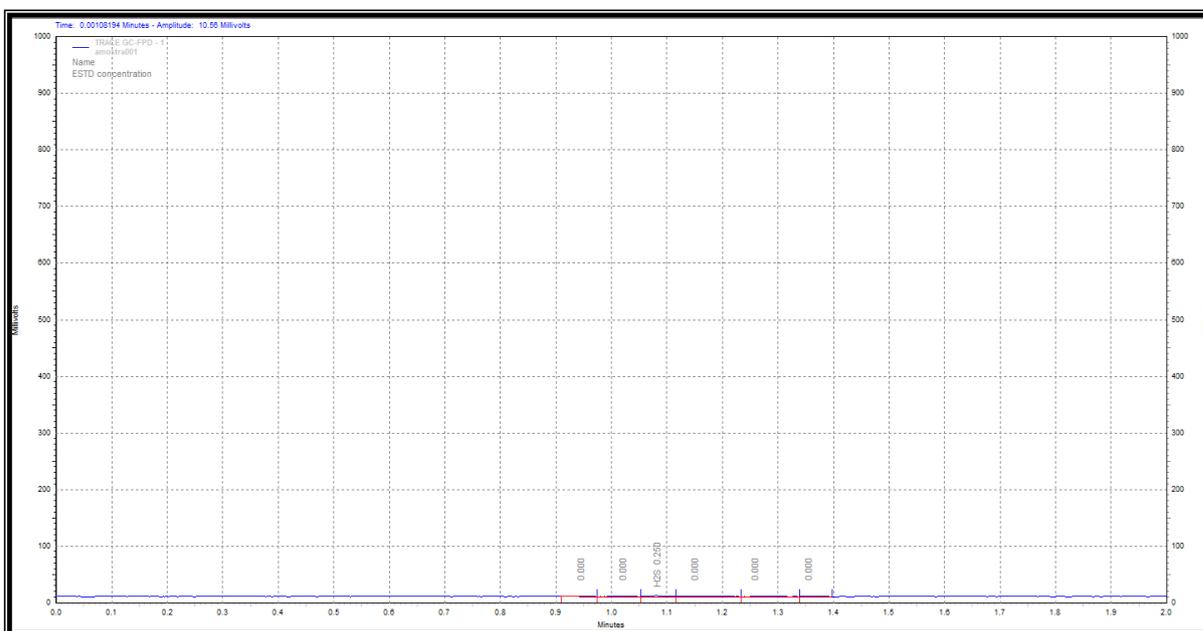
CROMATOGRAFIA GASOSA DO GÁS H₂S APÓS COLUNA DE LEITO FIXO

Tempo de análise do gás H₂S foi de 3 minutos no cromatógrafo.

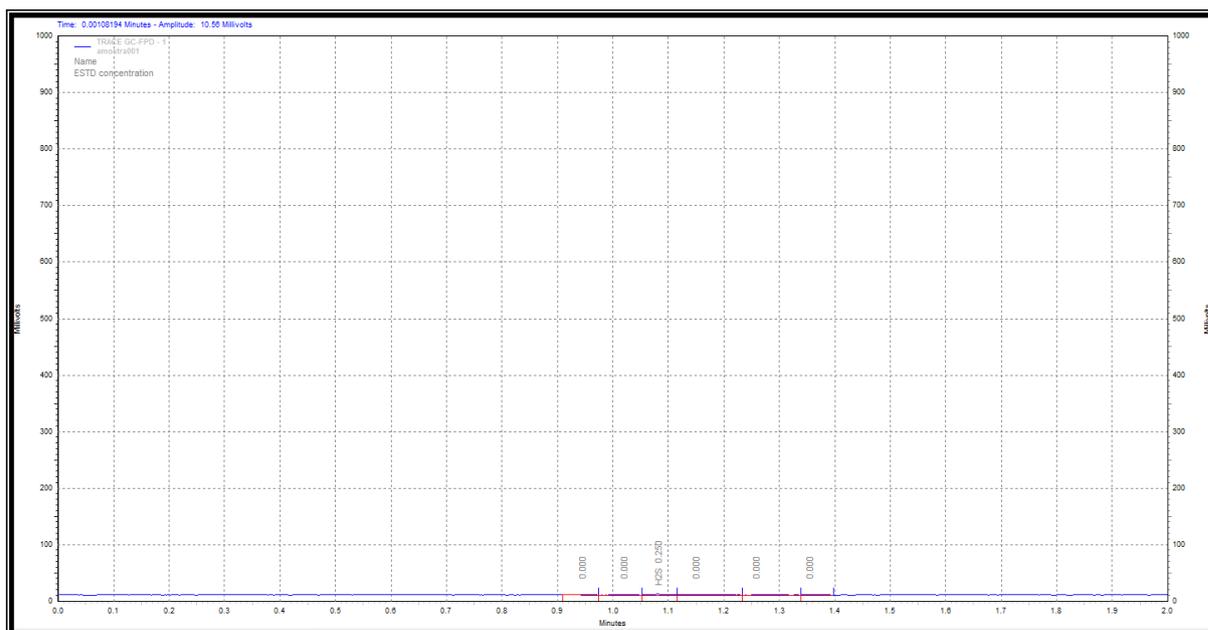
PADRÃO H₂S (Amostra pura H₂S de concentração 500 ppm)



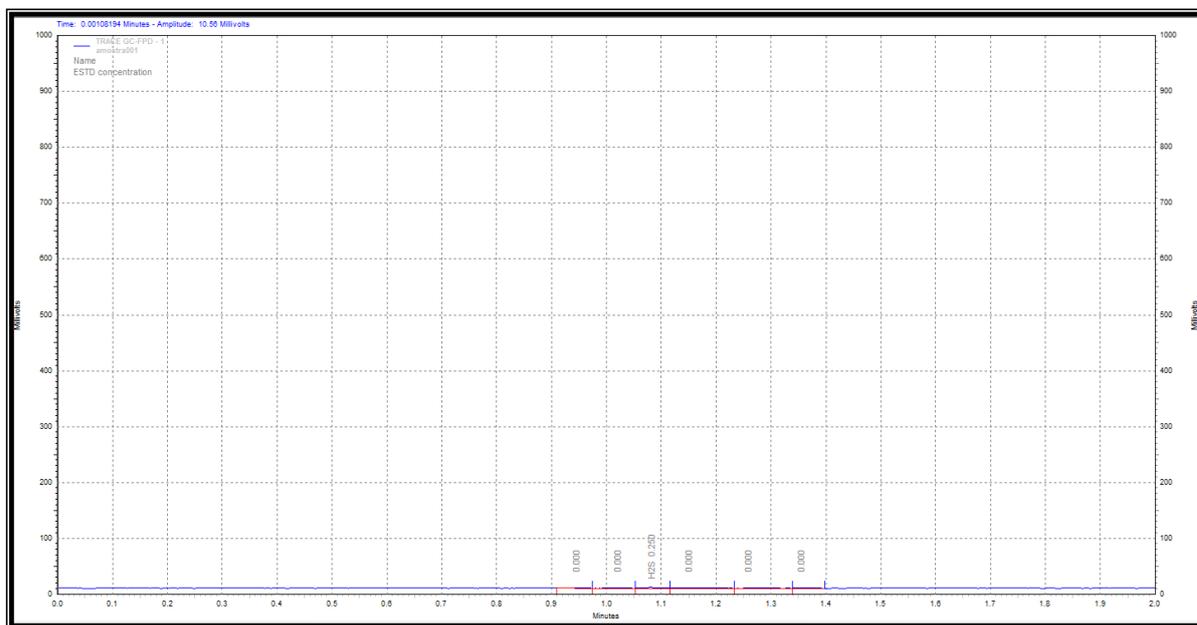
ADSORVENTE CINZA PURA



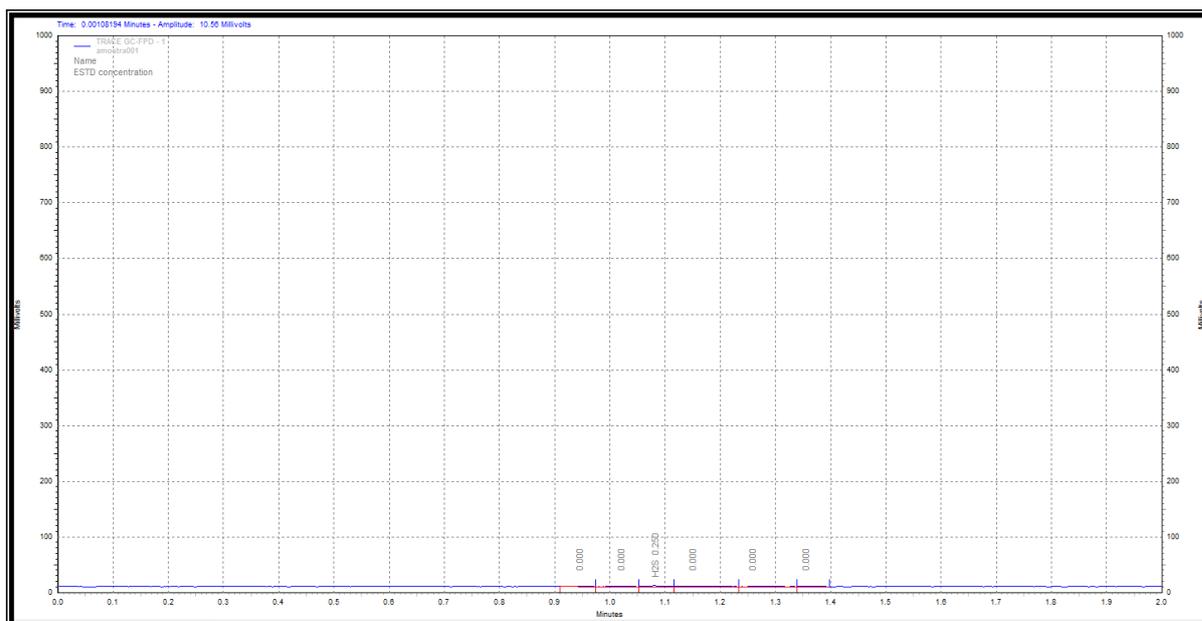
Tempo de coleta na coluna de adsorção 3 min, Conc. H₂S (ppm): ND (não detectada)



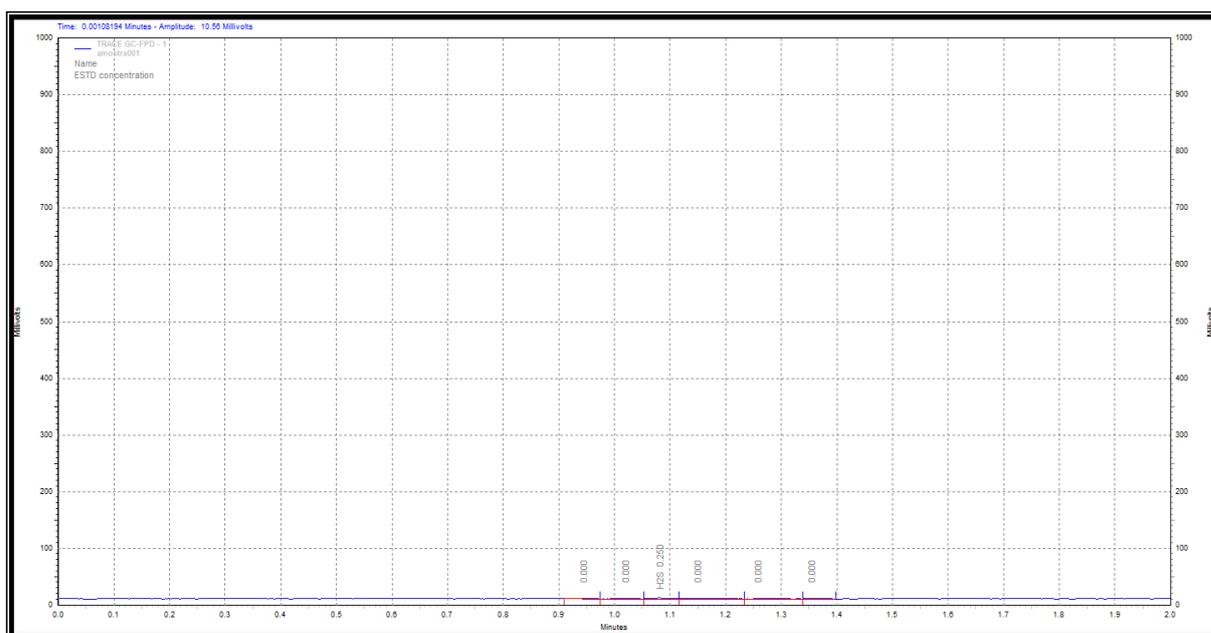
Tempo de coleta na coluna de adsorção 5 min; Conc. H₂S (ppm): ND (não detectado)



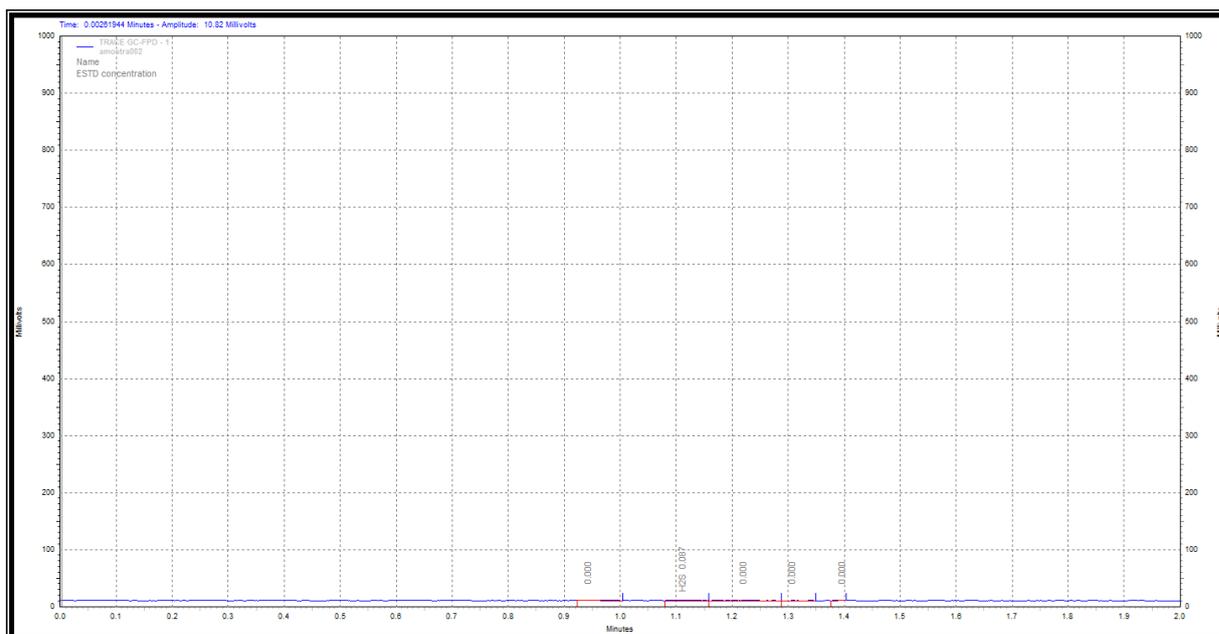
Tempo de coleta na coluna de adsorção 7 min; Conc. H₂S (ppm): ND (não detectado)



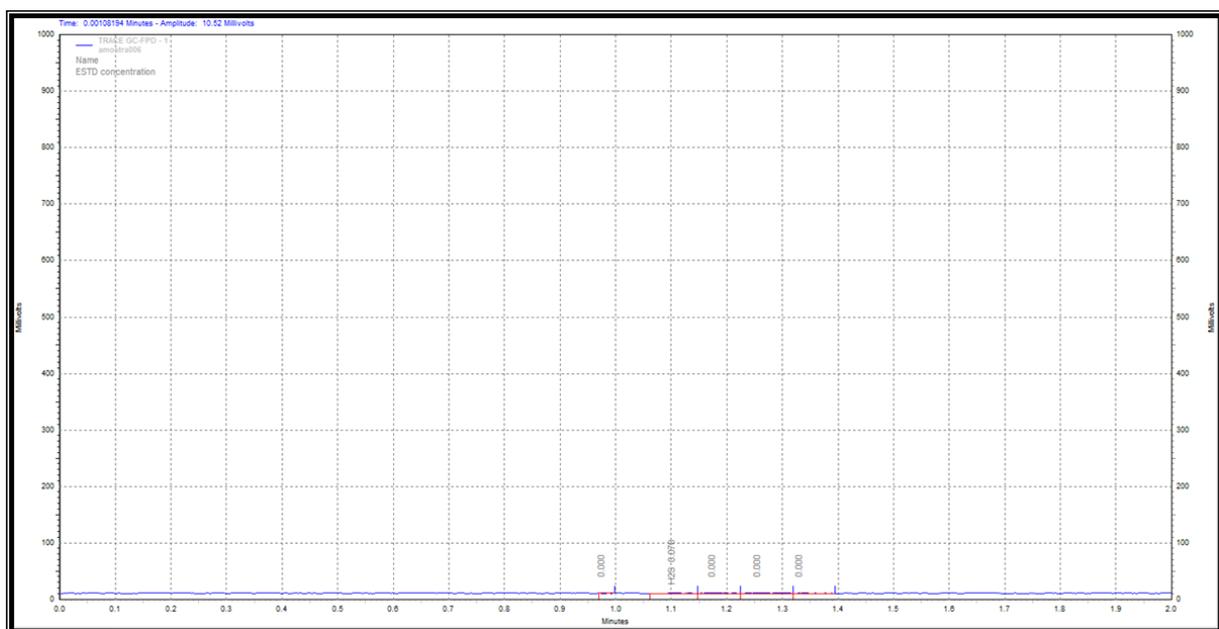
Tempo de coleta na coluna de adsorção 10min; Conc. H₂S(ppm):ND (não detectado)



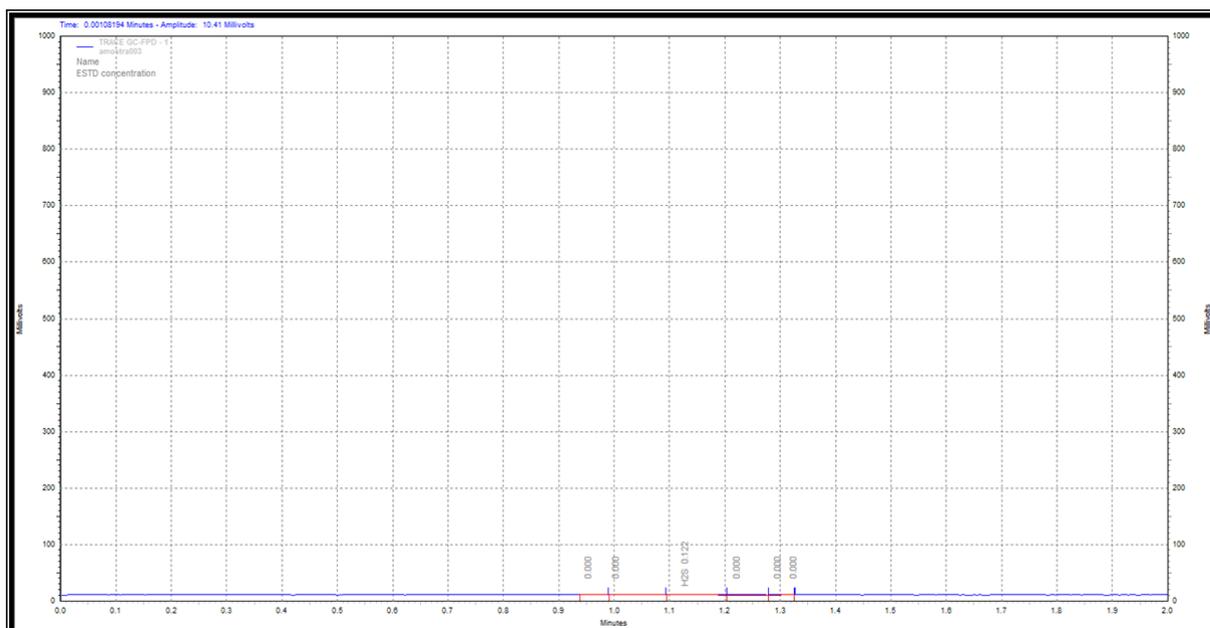
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 12min; Conc. H₂S (ppm): ND



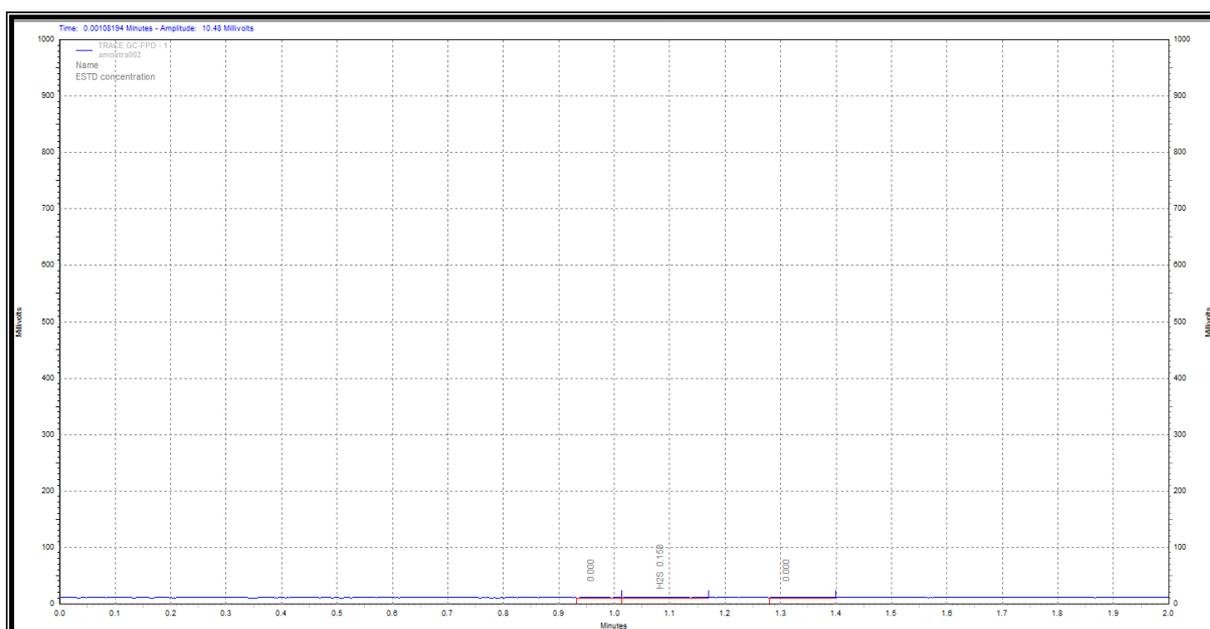
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 14min; Conc. H₂S (ppm): ND



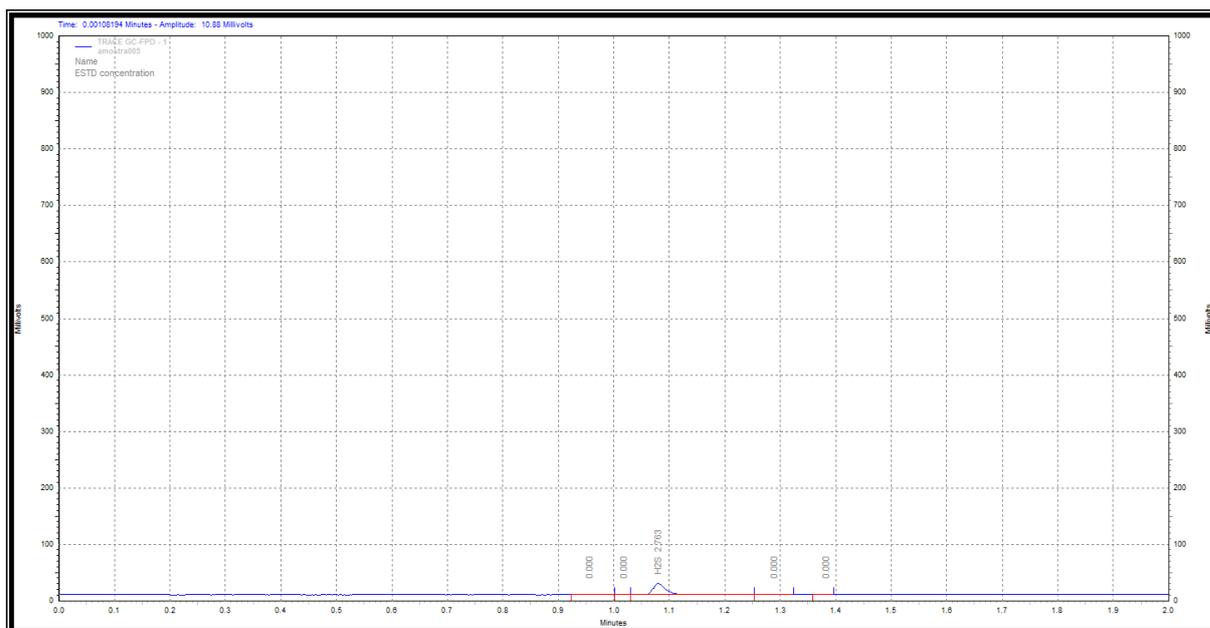
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 16min; Conc. H₂S (ppm): ND



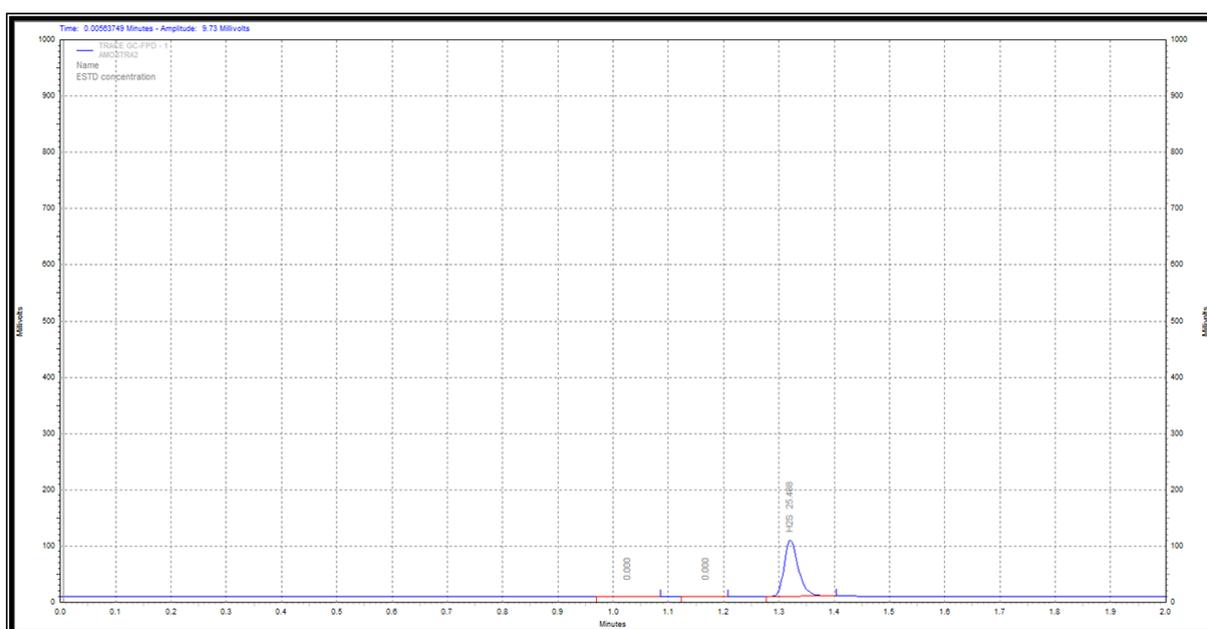
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 18min; Conc. H₂S (ppm): ND



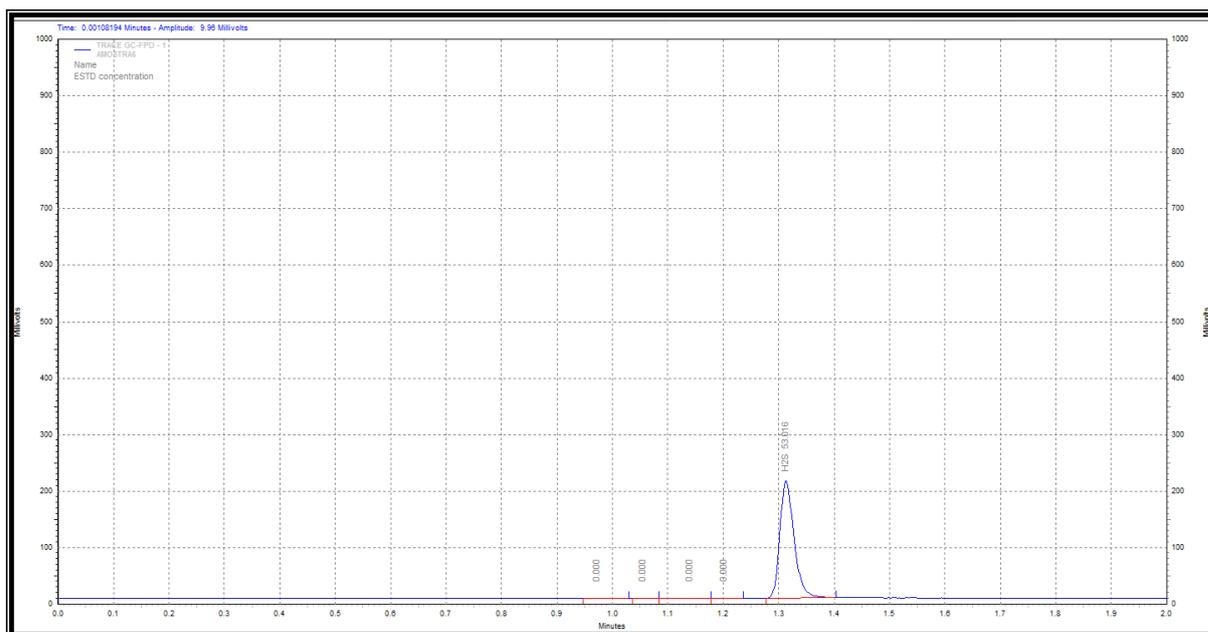
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 20 min; Conc. H₂S (ppm): ND



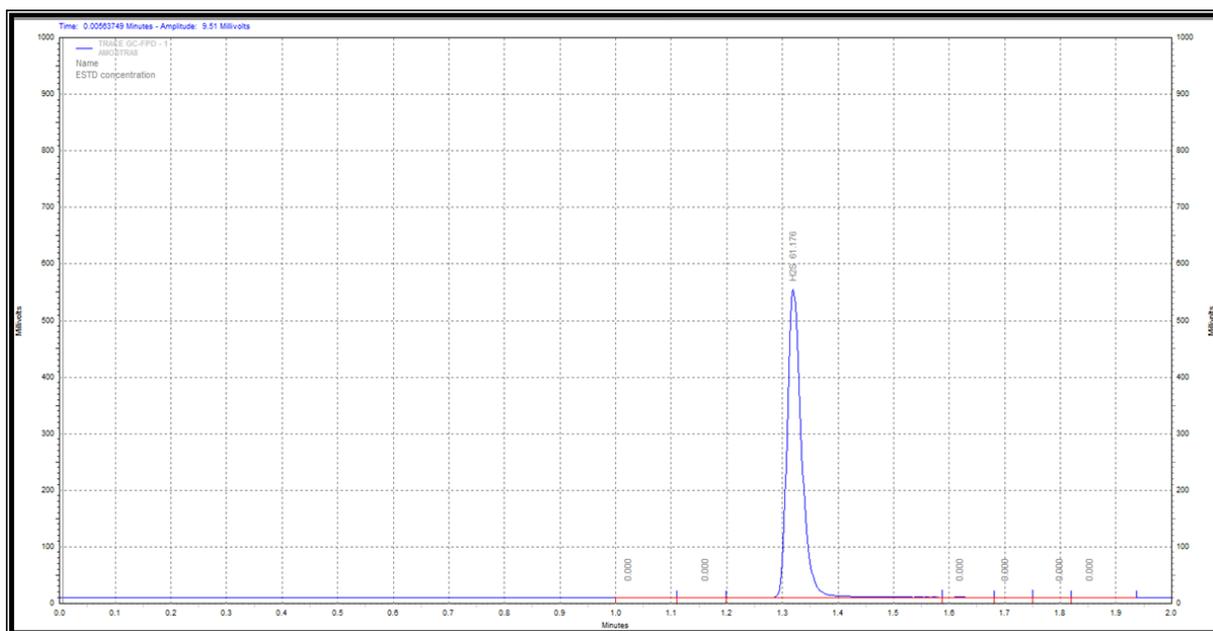
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 23 min; Conc. H₂S (ppm): 2,70



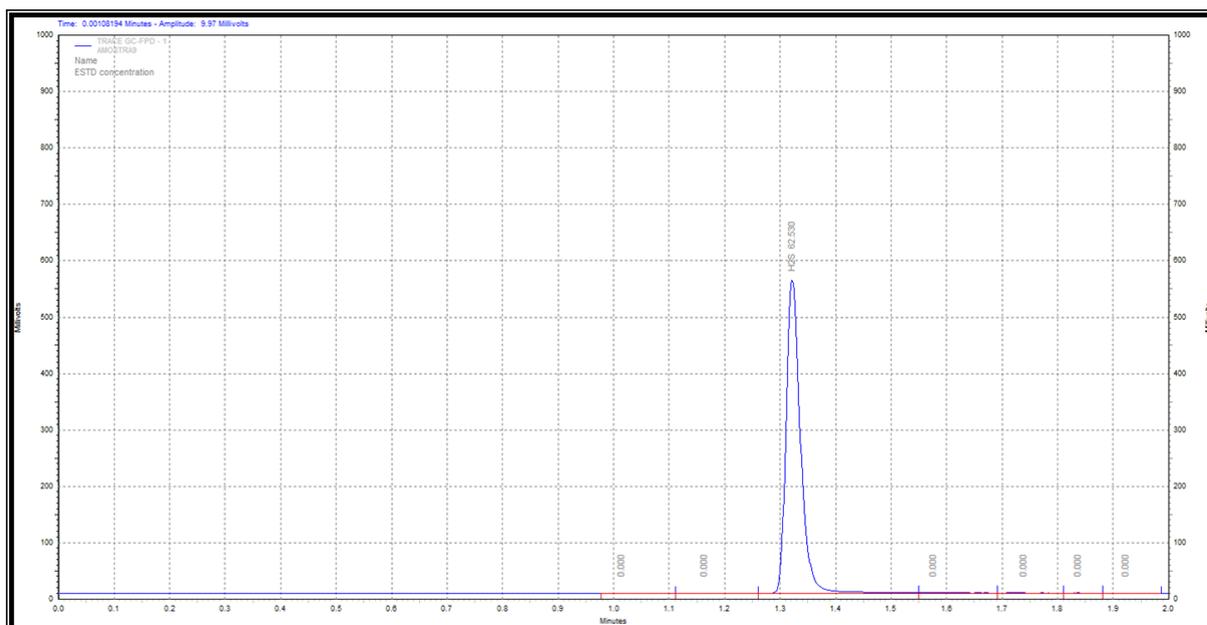
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 25 min; Conc. H₂S (ppm): 25,48



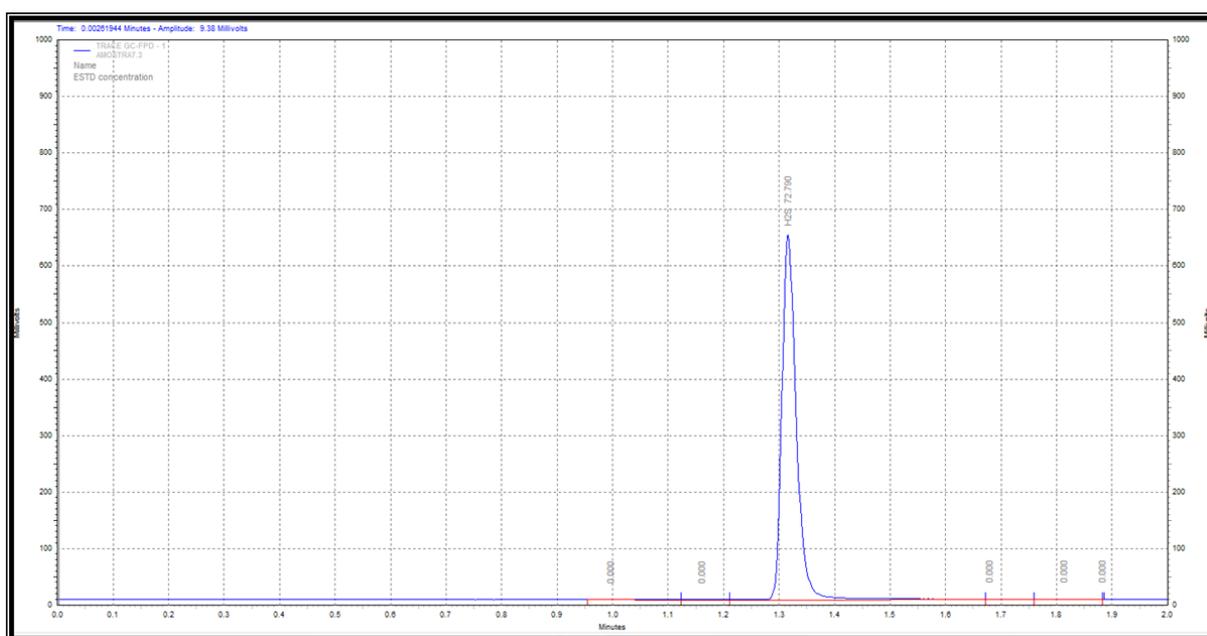
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 27 min; Conc. H₂S (ppm): 53,01



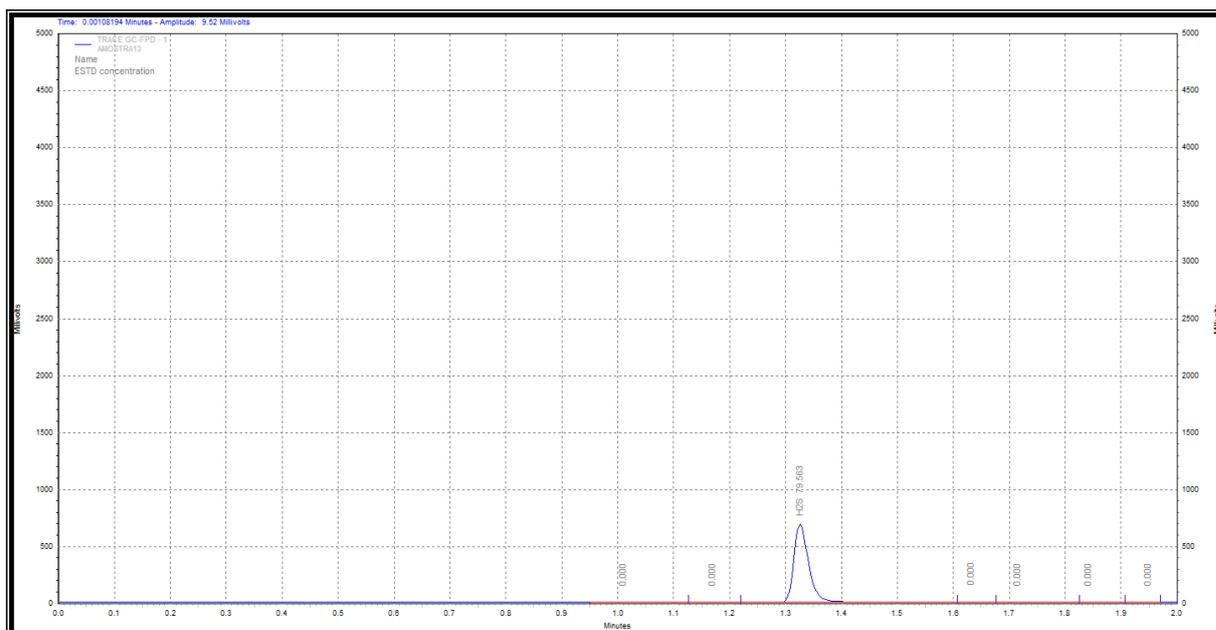
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 30 min; Conc. H₂S (ppm): 61,17



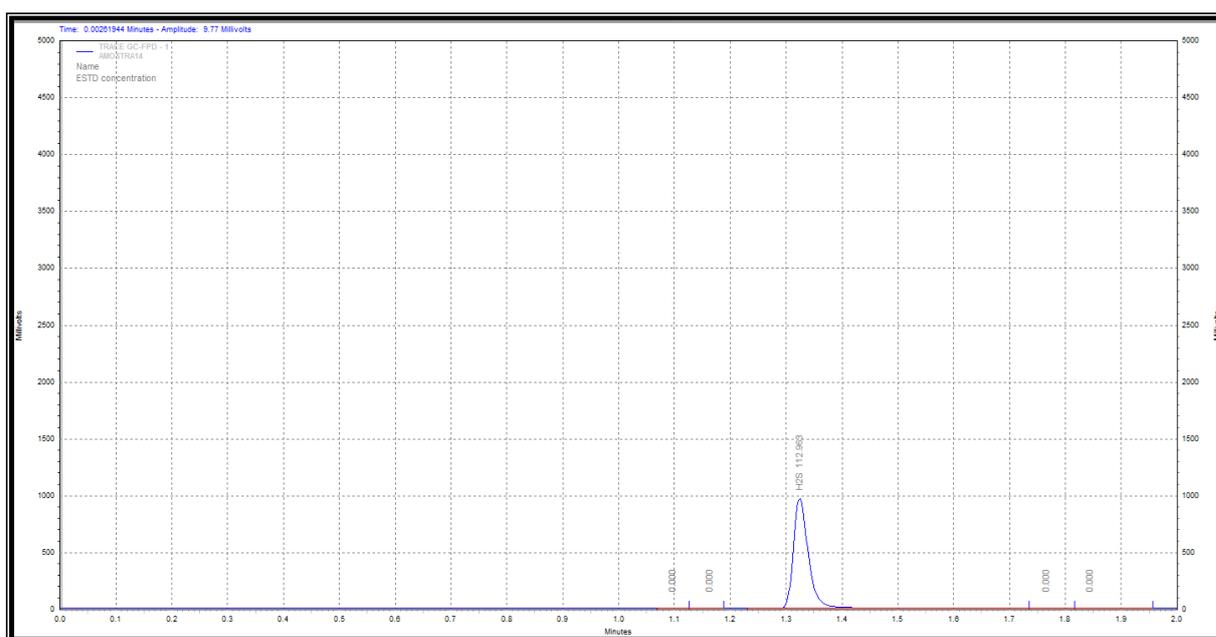
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 33 min; Conc. H₂S (ppm): 62,53



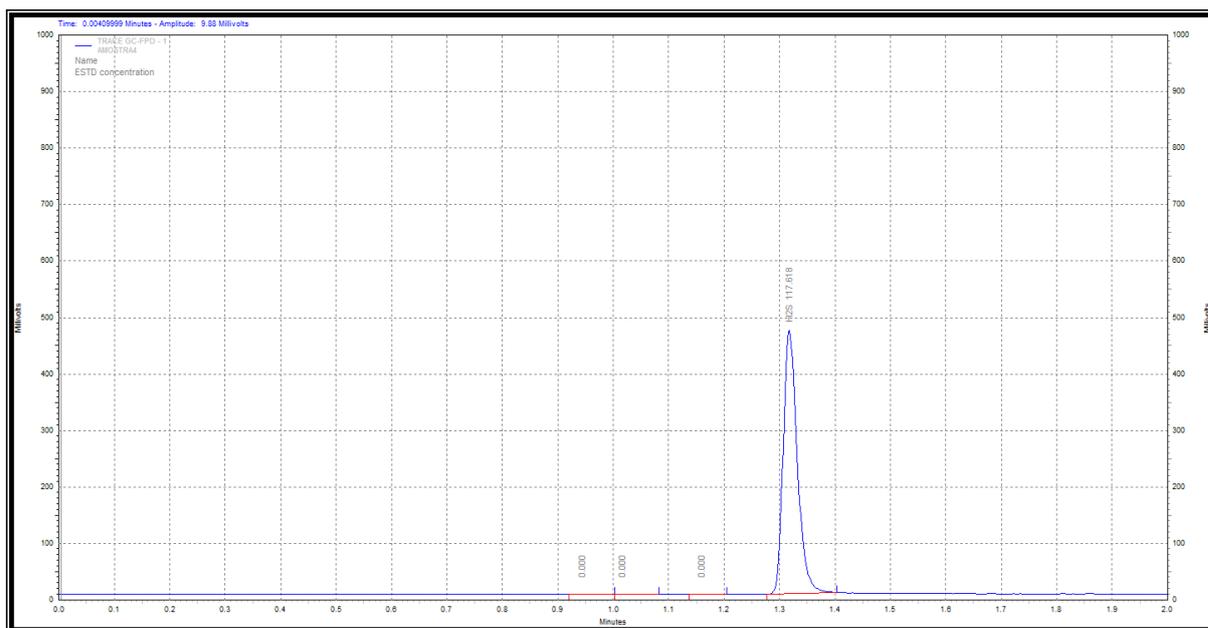
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 35 min; Conc. H₂S (ppm): 72,79



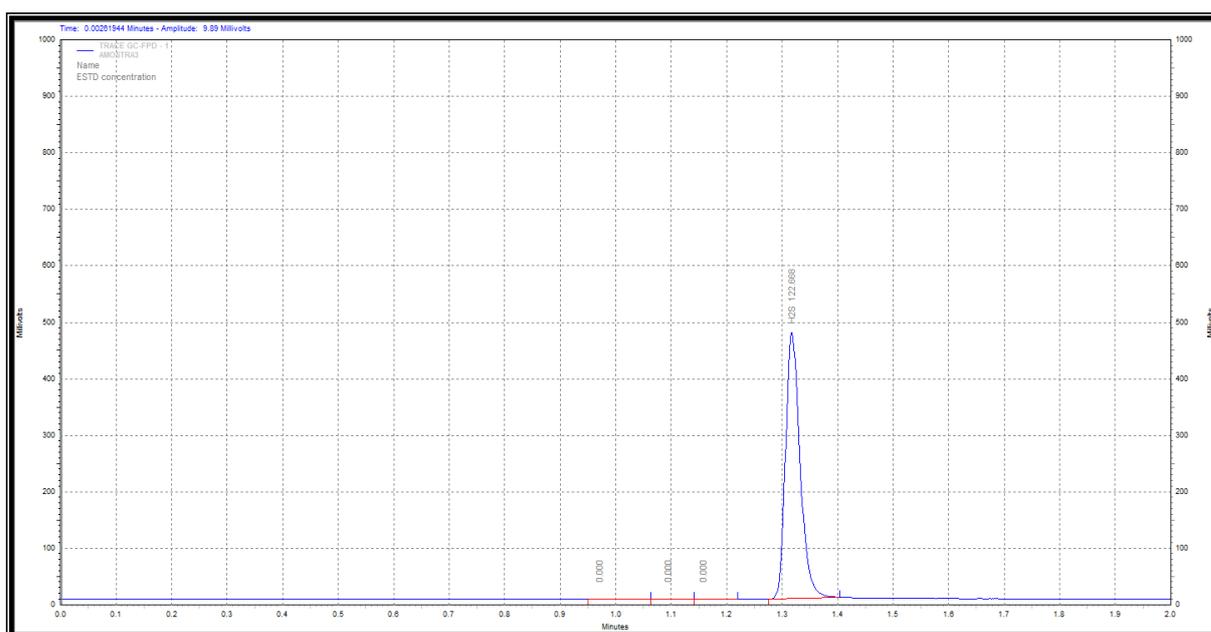
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 37 min; Conc. H₂S (ppm): 79,56



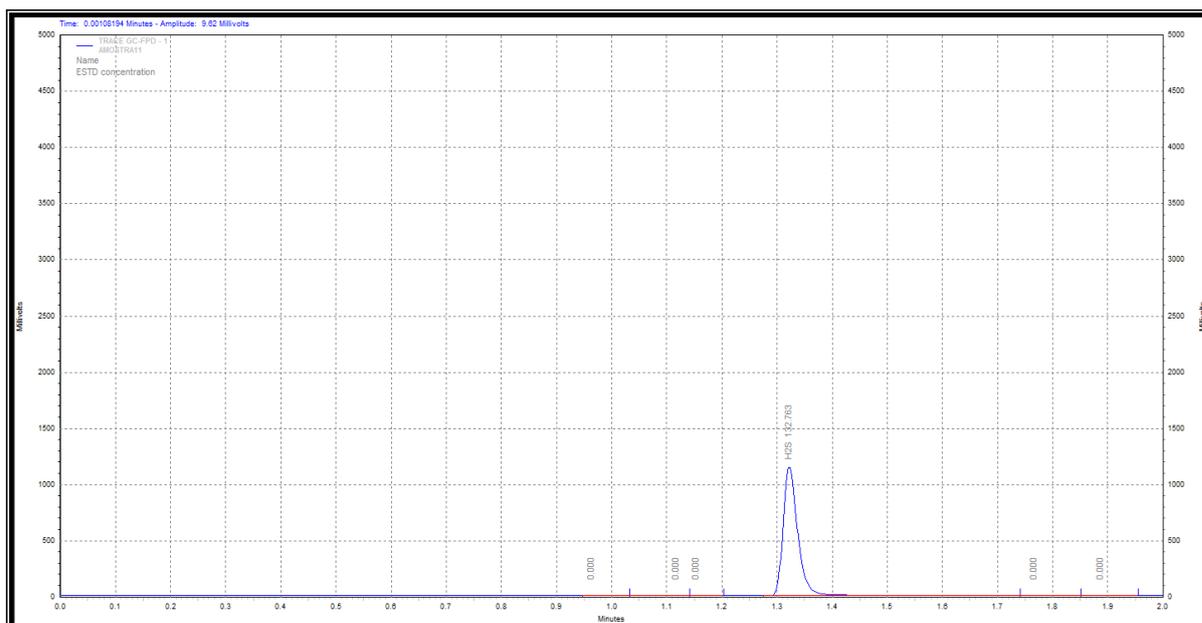
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 40 min; Conc. H₂S (ppm): 112,96



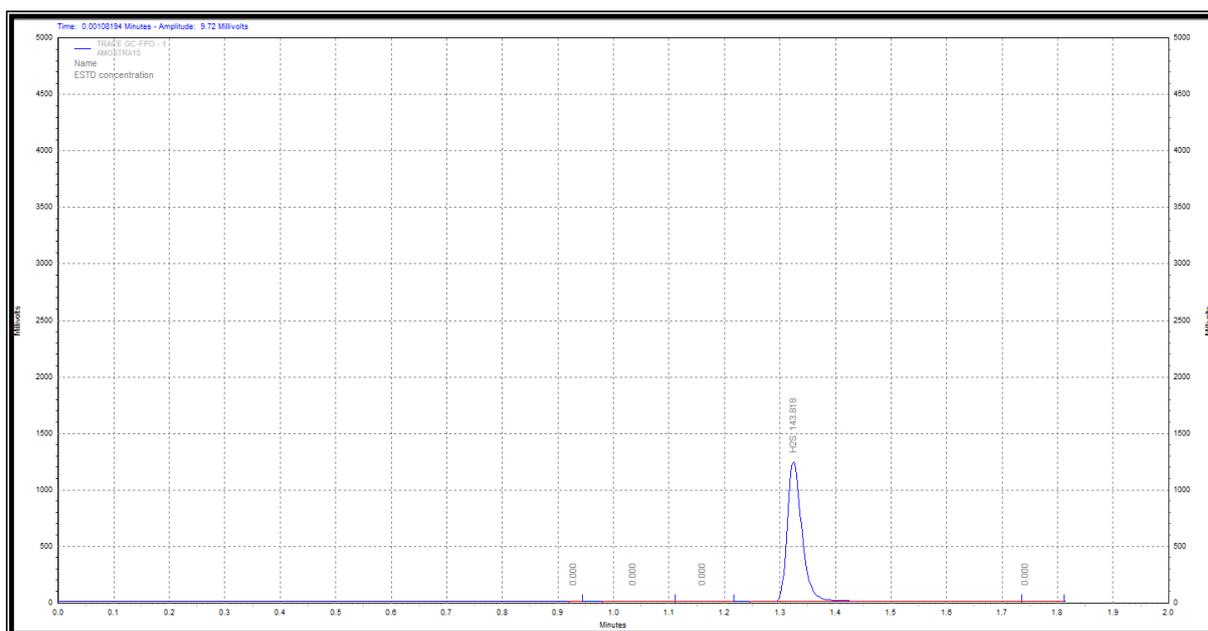
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 43 min; Conc. H₂S (ppm): 117,61



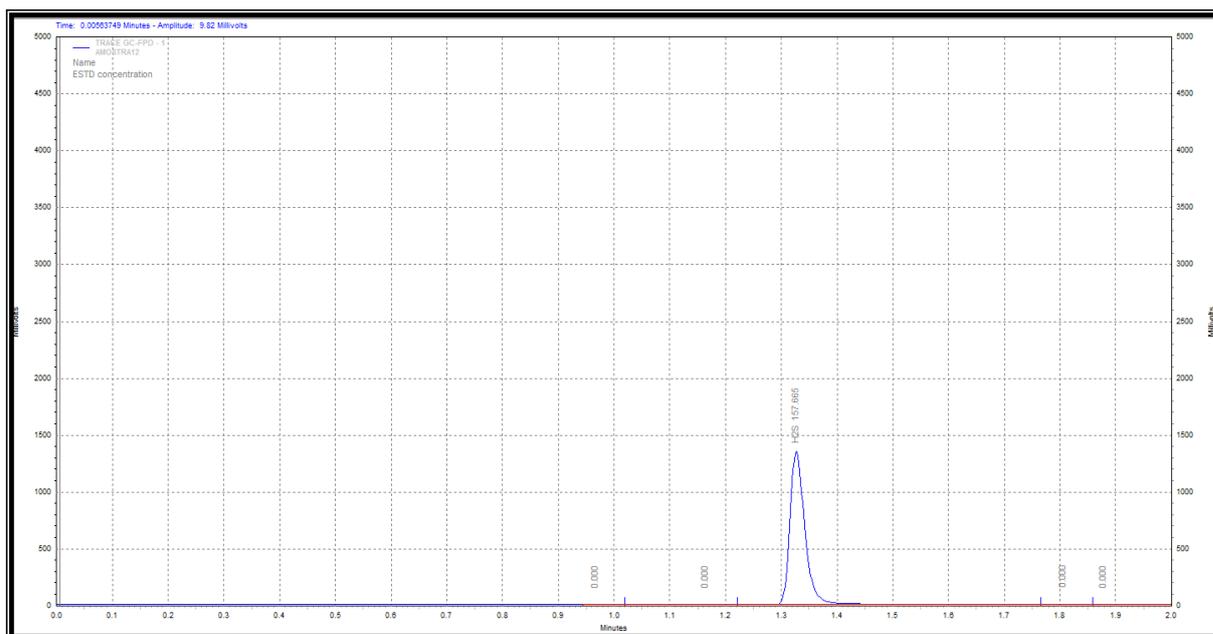
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 45 min; Conc. H₂S (ppm): 122,66



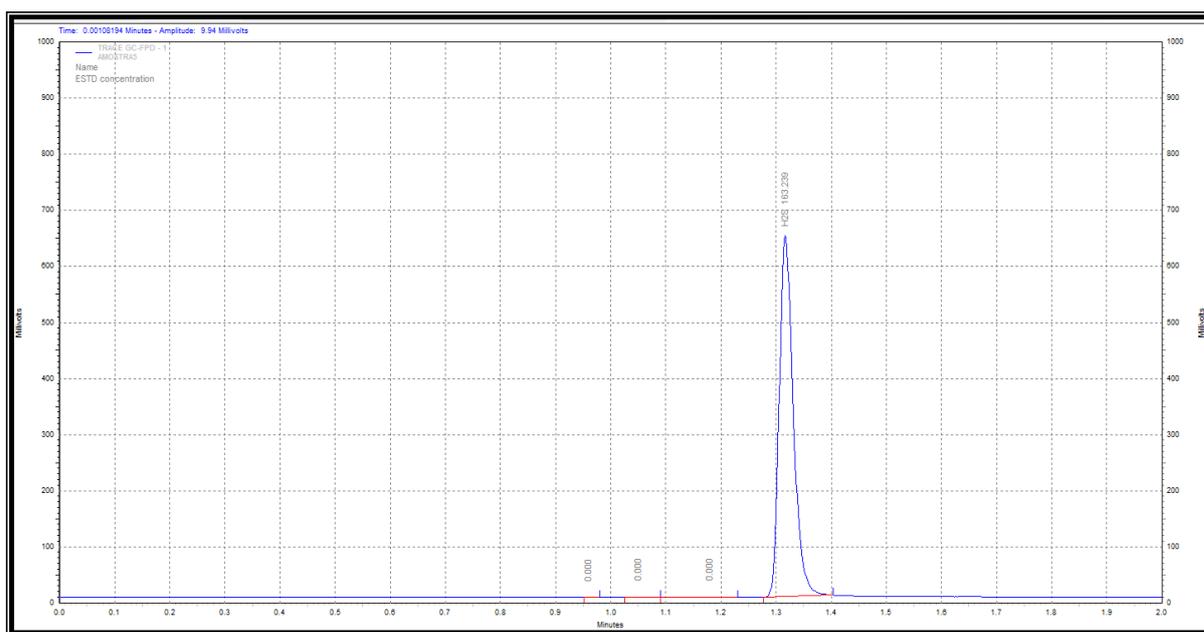
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 47 min; Conc. H₂S (ppm): 132,76



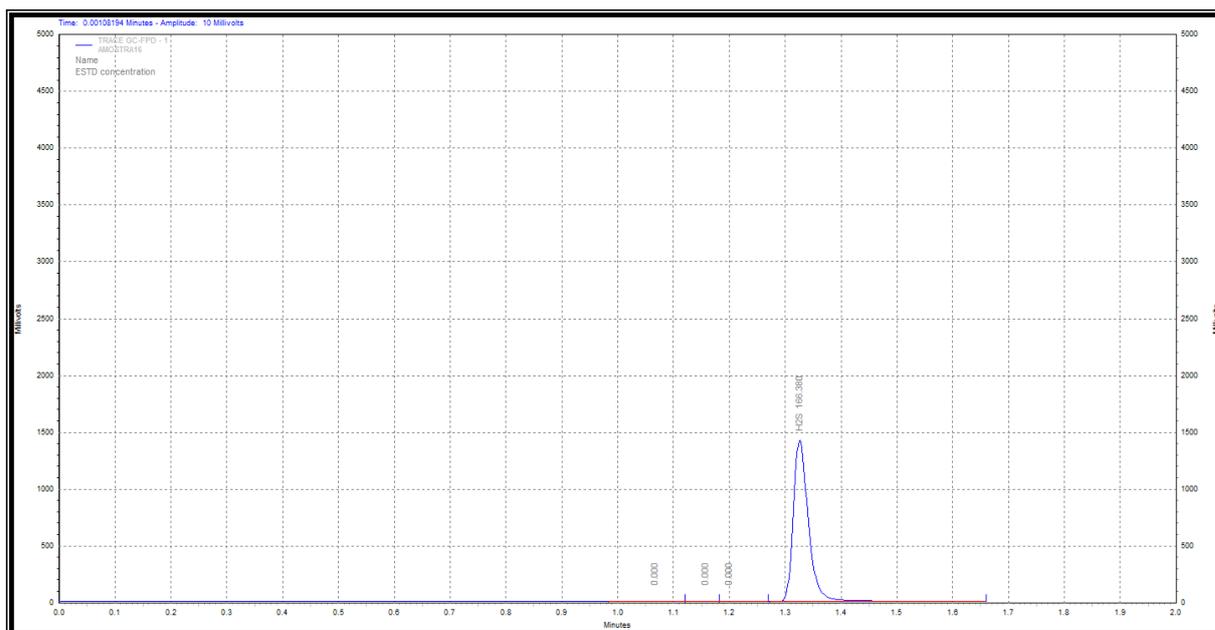
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 50 min; Conc. H₂S (ppm): 143,81



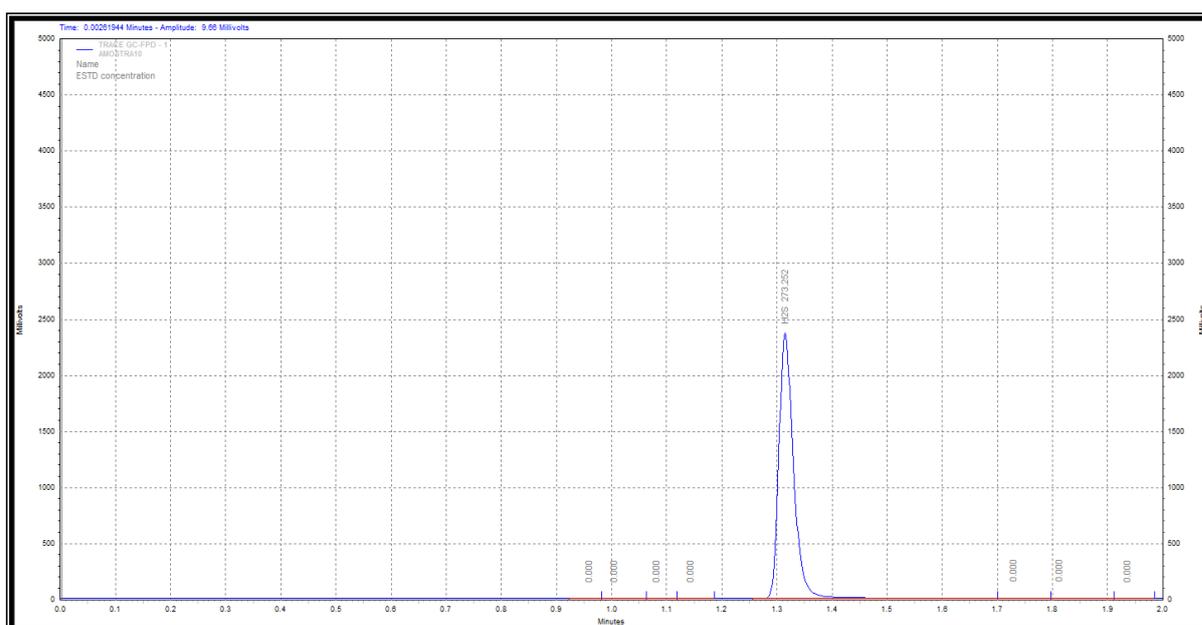
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 53 min; Conc. H₂S (ppm): 157,66



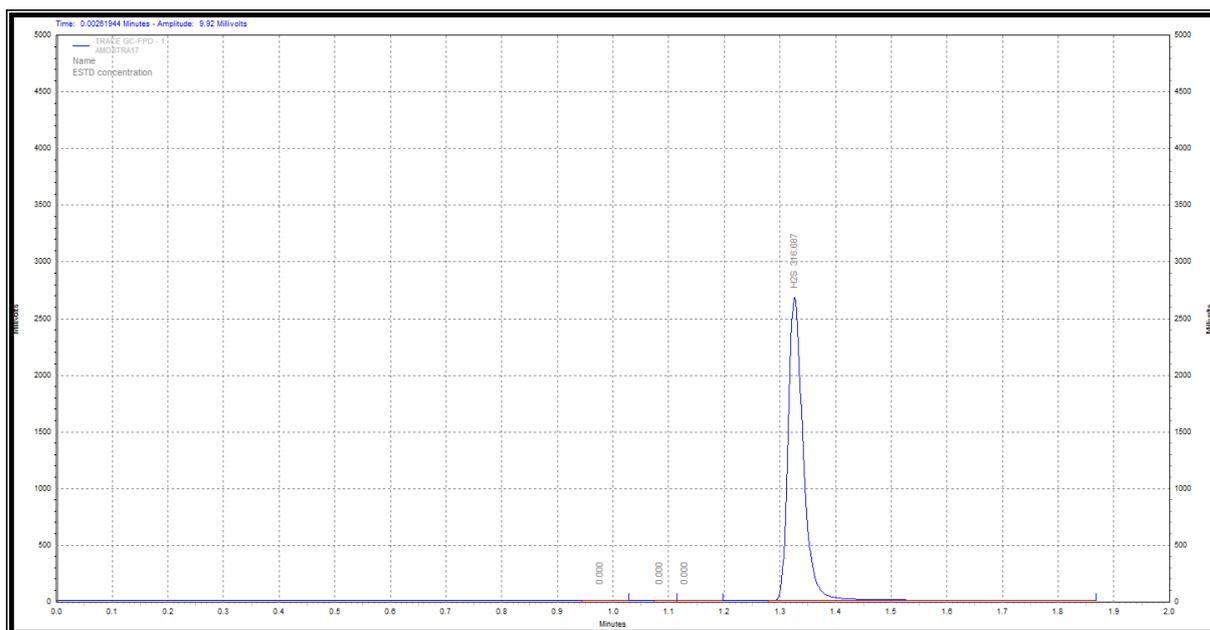
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 55 min; Conc. H₂S (ppm): 163,23



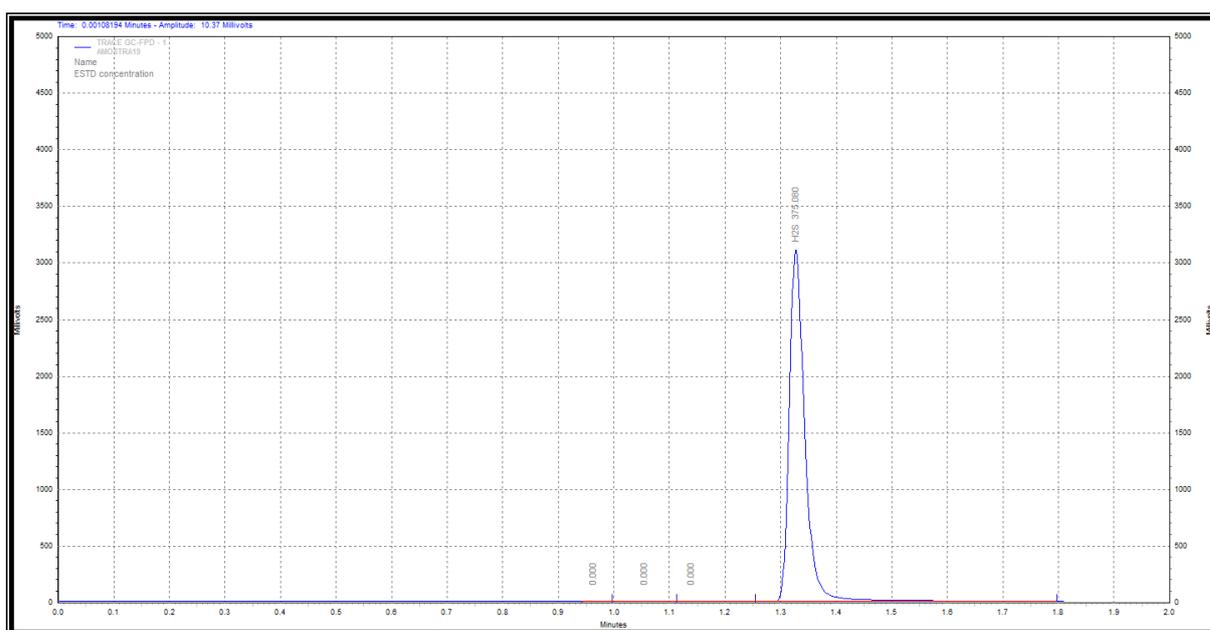
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 57 min; Conc. H₂S (ppm): 168,38



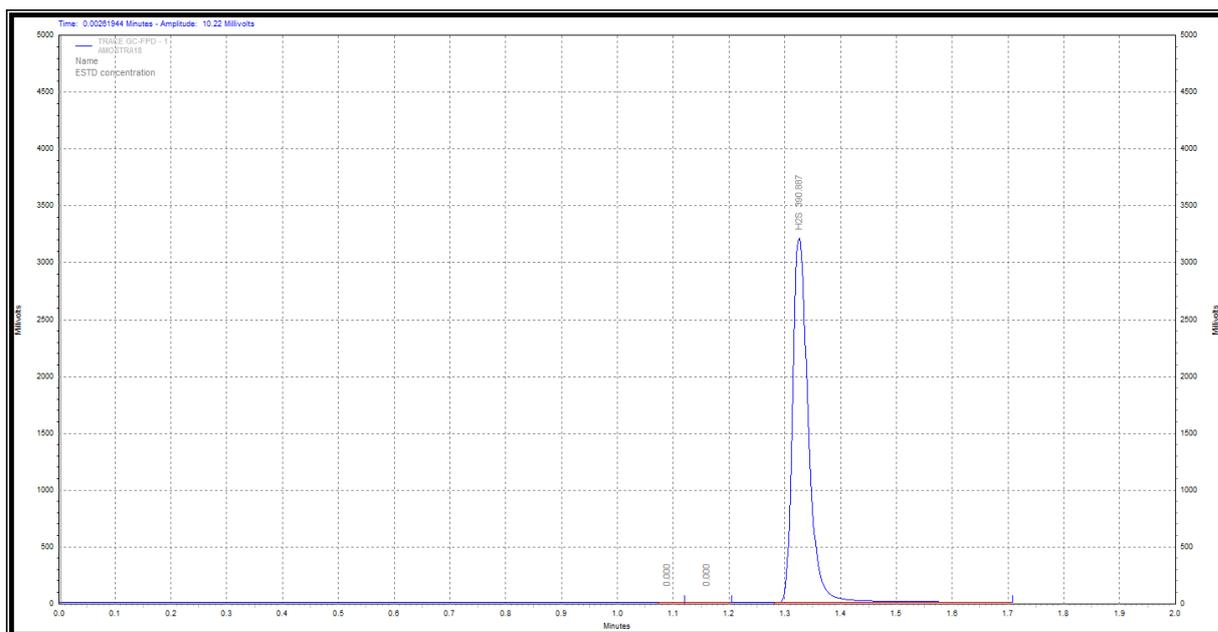
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 60 min; Conc. H₂S (ppm): 273,25



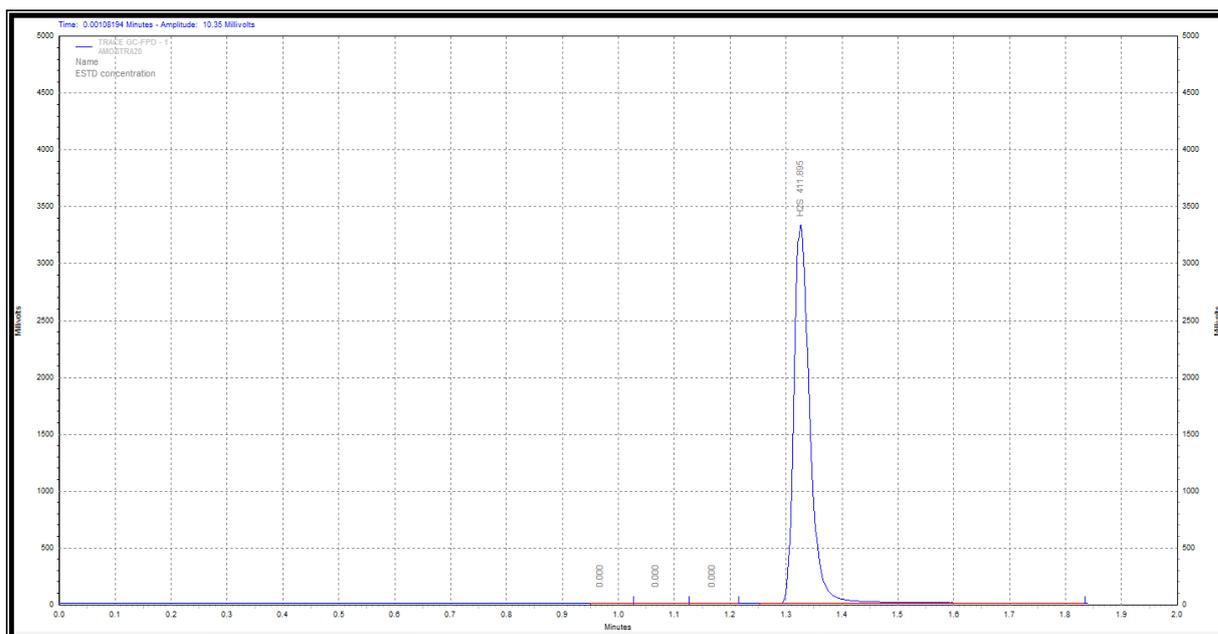
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 63 min; Conc. H₂S (ppm): 316,68



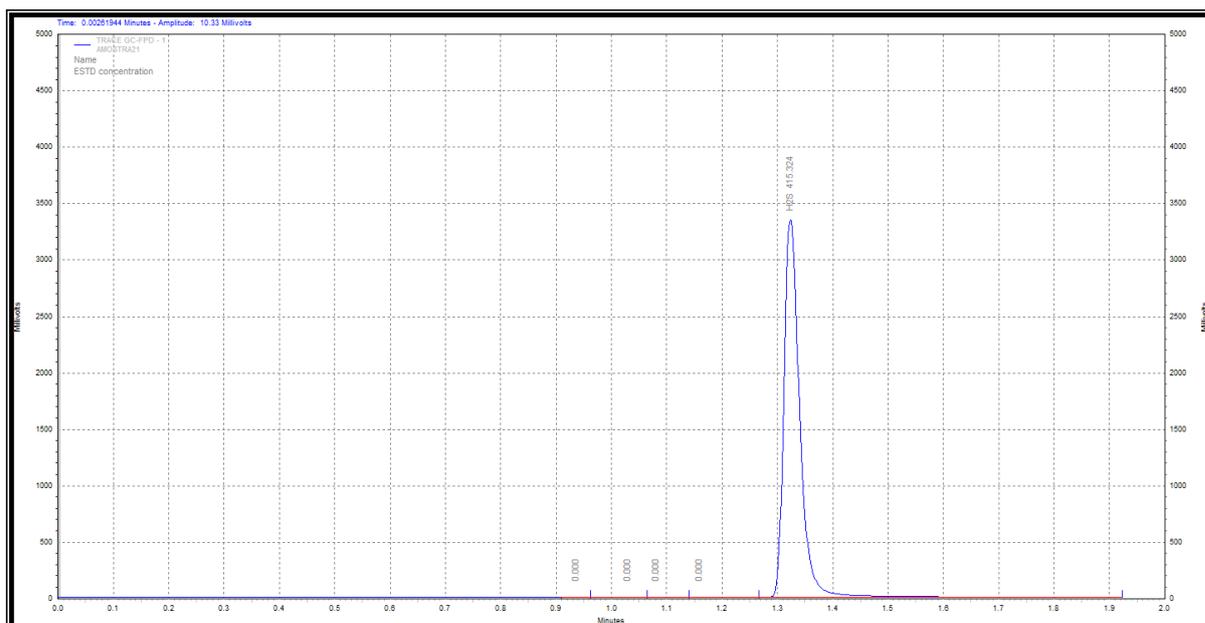
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 65 min; Conc. H₂S (ppm): 375,08



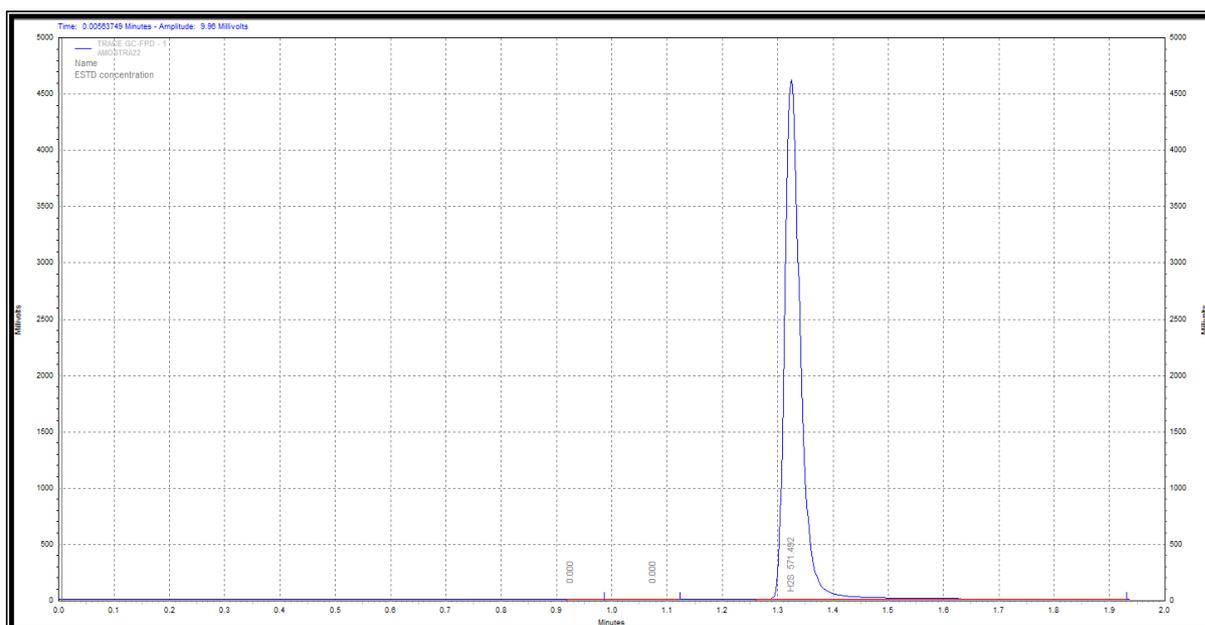
Tempo de Coleta na coluna de adsorção 67 min; Conc. H₂S (ppm): 390,88



Tempo de Coleta na coluna de adsorção 70 min; Conc. H₂S (ppm): 411,89



Tempo de Coleta na coluna de adsorção 73 min; Conc. H₂S (ppm): 415,32



Tempo de Coleta na coluna de adsorção 75 min; Conc. H₂S (ppm): 571,49