



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/10.05.14.45-TDI

COLETA, ANÁLISE E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO ALCATRÃO PRODUZIDO NA GASEIFICAÇÃO DE CAROÇO DE AÇAÍ E CASCA DE ARROZ

Tatiana Helena de Sá Benedito

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espacial, orientada pelo Dr. Turibio Gomes Soares Neto, aprovada em 18 de outubro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CP99GL>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/10.05.14.45-TDI

COLETA, ANÁLISE E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO ALCATRÃO PRODUZIDO NA GASEIFICAÇÃO DE CAROÇO DE AÇAÍ E CASCA DE ARROZ

Tatiana Helena de Sá Benedito

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espacial, orientada pelo Dr. Turibio Gomes Soares Neto, aprovada em 18 de outubro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CP99GL>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Benedito, Tatiana Helena de Sá.

B434a Coleta, análise e degradação catalítica do alcatrão produzido na gaseificação de caroço de açaí e casca de arroz / Tatiana Helena de Sá Benedito. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxvi + 110 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/10.05.14.45-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Engenharia e Gerenciamento de Sistemas Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientador : Dr. Turibio Gomes Soares Neto.

1. gaseificação. 2. biomassa. 3. alcatrão. 4. degradação catalítica . I.Título.

CDU 536.422.1

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em

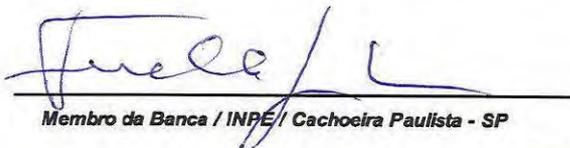
Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão

Dr. Turibio Gomes Soares Neto



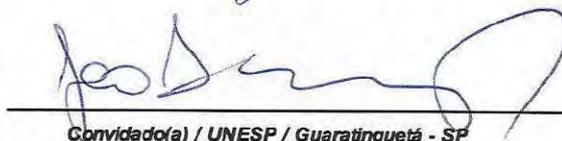
Presidente / Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Fernando de Souza Costa



Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. João Andrade de Carvalho Junior



Convidado(a) / UNESP / Guaratinguetá - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Tatiana Helena de Sá Benedito**

São José dos Campos, 18 de Outubro de 2012

“Se fosse fácil achar o caminho das pedras, tantas pedras no caminho não seria ruim.”

Engenheiros do Hawai - Outras Frequência

A Deus e a meus amados pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me pegou no colo quando eu não tinha mais forças para caminhar.

À minha mãe querida, que antes de partir me ensinou que estudar é importante.

A meu pai amado, a quem eu tive que abandonar para seguir atrás desse sonho e, por fim, foi ele que me abandonou. Obrigada pai por entender quando saí de casa para fazer faculdade e quando saí mais uma vez, para fazer mestrado. E perdão, perdão por não poder estar com você nos seus últimos momentos.

A todas as pessoas que estiveram do meu lado nos meus melhores e, principalmente, nos meus piores momentos, nesses últimos anos. Ao meu amado, Florian Delahaye, por todo seu apoio, amor e sua paciência. À minha madrinha Ana Cristina, meu padrinho Marcos Alexandre (e sua esposa, Fabiana), tia Wanda, Gustavo, Pedro e Danniela e Lalá, por me acolherem, me consolarem, me amarem e me fazerem rir muito! À Lu, Drielly e lasmin, por todo o apoio, pelos conselhos e pelas inúmeras risadas. Amo muito todos vocês!

Às minhas grandes amigas, sempre presentes, ouvindo meus lamentos, minhas maluquices, sempre dispostas a me ajudar. Em ordem alfabética (risos): Cintia, Fernanda, Luciana, Mônica, Núria, Stéphanie e Suélen. Vocês são demais!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Turibio Gomes Soares Neto, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

À Prof. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras, que foram essenciais durante o andamento deste projeto.

Ao Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior, Prof. Dr. Fernando de Souza Costa e demais professores do INPE pelas valiosas sugestões no trabalho.

Ao Eng. Edson Anselmo, pelos ensinamentos de operação do sistema de amostragem de alcatrão e particulados, e ao técnico Jorge Damião de Souza

pela ajuda na montagem das vidrarias para a separação e extração do alcatrão.

Aos alunos de graduação da UnB, Rodrigo Bento Rebouças, Pedro Henrique Braga Sobral e Vithor Hugo Costa da Silva, pela ajuda fundamental nos testes experimentais.

Ao Laboratório de Catálise do Instituto de Química da UnB, por ter cedido espaço para a realização dos experimentos.

À Queila, secretária mais eficiente do mundo, por estar sempre me lembrando de que precisava fazer minha reserva no alojamento, pedido de condução para São José dos Campos, minha rematrícula, enfim, por me lembrar de todos os detalhes mais importantes e também, por não ser apenas a secretária da pós, por ser também uma amiga.

À Adriane, por ter ajudado na nossa "mudança" para Brasília.

À Biblioteca do INPE, por ter buscado inúmeras referências sempre que eu solicitava.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida durante os anos do curso.

Enfim, a todos que contribuíram diretamente para a realização desse sonho e a todos que contribuíram indiretamente, com amor e carinho, o meu muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo da gaseificação do caroço de açaí e da casca de arroz, tendo como interesse principal a coleta, análise e degradação catalítica do alcatrão produzido. Os poderes caloríficos superiores (PCS) médios da casca de arroz (12,044 MJ/kg) e do caroço de açaí (18,141 MJ/kg), foram determinados e indicaram que essas biomassas apresentam potencial para uso em gaseificadores. No âmbito operacional, o processo de gaseificação foi efetuado em um gaseificador piloto, modelo contracorrente. Foi confirmado o regime de gaseificação neste reator por meio de análises que determinaram a produção de monóxido de carbono (CO). Foi quantificado o teor de alcatrão, 19,3 % e 12,92 % da massa de gás gerada a partir da gaseificação de caroço de açaí e casca de arroz, respectivamente. A coleta de alcatrão foi realizada com o auxílio de um sistema de coleta isocinética de poluentes atmosféricos, modelo ISOTEC TE-751. O material condensado durante a operação com caroço de açaí foi usado como piloto para o estudo da degradação catalítica do alcatrão. O mesmo foi analisado por termogravimetria, quanto à perda de massa em função da temperatura, e constatou-se que a última etapa de decomposição do alcatrão ocorre a 562 °C. Neste trabalho, além de se estabelecer uma metodologia de coleta e análise do alcatrão, foi estudada a degradação catalítica deste subproduto do gás de síntese. Como catalisadores, foram testados os CeO_2 , CuO , NiO , dentre outros óxidos comerciais que não obtiveram um resultado satisfatório. Em seguida, um catalisador bastante utilizado no processo de degradação do alcatrão, a dolomita, foi utilizada pura e modificada com estes óxidos. O catalisador que apresentou maior atividade catalítica nesta decomposição foi a dolomita modificada com Fe_2O_3 e CeO_2 , pois apresentou uma redução de 47 °C em relação à degradação do alcatrão sem catalisador.

COLLECTION ANALYSIS AND CATALYTIC DEGRADATION OF TAR PRODUCED IN A GASIFICATION OF AÇAÍ LUMP E CASCA DE ARROZ

ABSTRACT

In this work, a study was made of gasification of açai lump and rice husk, whose main interest is the collection, analysis and catalytic degradation of tar produced. The high average calorific values of rice husk (12.044 MJ / kg) and açai lump (18.141 MJ / kg), were obtained and showed that these biomasses have significant potential for use in gasificafiers. In the operational context, the gasification process was conducted in a pilot gasifier, countercurrent model. The gasification regime was confirmed in this reactor through analysis that have determined the production of carbon monoxide (CO). In addition, tar was quantified and rated, being 19.3% and 12.92% of the mass of gas generated from the gasification of açai lump and rice husk, respectively. Tar collection was performed with the aid of an isokinetic collection system of air pollutants, ISOTEC TE-751 model. The material condensed during operation with açai lump was used as pilot for the study of tar catalytic degradation. Thermogravimetry was applied regarding weight loss versus temperature, and it was found that the last stage of tar decomposition occurs at 562 °C. Besides establish a methodology for collecting and analyzing the tar, the catalytic degradation of this byproduct of the synthesis gas was studied. Catalysts CeO₂, CuO, NiO were tested, among others commercial oxides who have not obtained satisfactory results. Then, dolomite, which is a widely used catalyst in the process of degradation of tar, was used pure and modified with these oxides. The catalyst that presented greater catalytic activity in this decomposition was modified dolomite with Fe₂O₃ and CeO₂, which showed a reduction of 47 °C in relation to the tar degradation without catalyst.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Oferta de energia primária no Brasil no ano de 2009.....	6
Figura 2.2 - Gaseificador com fluxo de ar descendente.	11
Figura 2.3 - Gaseificador contracorrente.	13
Figura 2.4 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante.	15
Figura 2.5 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante.	16
Figura 2.6 - Composição típica do alcatrão de biomassa.....	17
Figura 2.7 - Efeito da combustão parcial da mistura de gases combustíveis no naftaleno.....	41
Figura 3.1 - (a) caroço de açaí ; (b) casca de arroz.	43
Figura 3.2 - Esquema de um calorímetro de combustão.....	47
Figura 3.3 - (a) Esquema do sistema de gaseificação e (b) foto do gaseificador contracorrente com sistema de retenção e condensação.	50
Figura 3.4 - Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA) ISOTEC TE- 750.....	52
Figura 3.5 - (a) Extremidade da sonda original; (b) Sonda de cobre utilizada..	53
Figura 3.6 - Caixa quente e filtro de partículas.....	53
Figura 3.7 - Borbulhadores “impingers”.....	55
Figura 3.8 - Extrator Soxhlet.....	56
Figura 3.9 - Rotavapor.	57
Figura 4.1 - Curva de TG para o caroço de açaí em ar sintético.....	66
Figura 4.2 - Curva de DTG para o caroço de açaí em ar sintético.	67
Figura 4.3 - Curva de DTA para o caroço de açaí em ar sintético.....	68
Figura 4.4 - Curva de TG para a casca de arroz em ar sintético.....	69
Figura 4.5 - Curva de DTG para a casca de arroz em ar sintético.	70
Figura 4.6 - Curva de DTA para a casca de arroz em ar sintético.....	70
Figura 4.7 - Gráfico da perda de massa durante gaseificação do caroço de açaí.....	73

Figura 4.8 - Gráfico da perda de massa durante gaseificação da casca de arroz.	74
Figura 4.9 - CG/MS do alcatrão da gaseificação do caroço de açaí.	76
Figura 4.10 - CG/MS do alcatrão da gaseificação de casca de arroz.	79
Figura 4.11 - Curva de TG e DTG para o alcatrão do açaí em ar sintético.	82
Figura 4.12 - Análise em Infravermelho (FTIR) do alcatrão.	84
Figura 4.13 - Difratoograma: (A) dol; (B) dolmod; (C) dolmodCuO; (D)dolmodNiO; (E) dolmodCeO ₂ . Os picos marcados com (I) indicam os picos característicos da dolomita conforme banco de dados do equipamento de DRX.....	87
Figura 4.14 - Espectros de infravermelho (FTIR) dos catalisadores: (A) dol; (B) dolmod; (C) dolmodCuO; (D) dolmodNiO; (E)dolmodCeO ₂ marcados com (I) estão as bandas características da dolomita. .	88
Figura 4.15 - Degradação Catalítica do Alcatrão com Óxidos Comerciais.	90
Figura 4.16 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada com ferro(dolmod).	91
Figura 4.17 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada(Fe) adicionada de Níquel (dolmodNiO).....	92
Figura 4.18 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada(Fe) adicionada de cobre (dolmodCuO).	92
Figura 4.19 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada(Fe) adicionada de cério (dolmodCeO ₂).....	93
Figura 4.20 - Degradação catalítica do alcatrão com dolomitas modificadas. Curva vermelha – dolmod (529,24°C), verde – dolmodNiO (533,44°C), azul – dolmodCuO (532,76°C), preta – dolmodCeO ₂ (514,92°C).	94

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Lista de compostos presentes em diferentes classes de alcatrão	20
Tabela 2.2 - Composição química de dois minerais de argila.	25
Tabela 2.3 - Análise de cinzas de madeira depois da gaseificação.	29
Tabela 4.1 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas.	61
Tabela 4.2 - Análises de CHN e EDX das biomassas (% em massa, base seca).....	64
Tabela 4.3 - Análise de CHN e EDX das cinzas da biomassa (% em massa, base seca).....	65
Tabela 4.4 - Parâmetros cinéticos para o caroço de açaí, em ar sintético.	71
Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos para a casca de arroz, em ar sintético.	71
Tabela 4.6 - Poder calorífico superior médio das biomassas.	72
Tabela 4.7 - Análise por CHN e EDX (% em peso, base seca) das cinzas de gaseificação.....	75
Tabela 4.8 - Análise dos dados obtidos por CG/MS do alcatrão da gaseificação do caroço de açaí.	77
Tabela 4.9 - Análise dos dados obtidos por CG/MS do alcatrão de casca de arroz.	79
Tabela 4.10 - Análise de CHN e EDX do alcatrão proveniente da gaseificação do caroço de açaí (% em massa).....	83
Tabela 4.11 - Tipo de ligação relacionado a cada pico ou intervalo captados através de análise em Infravermelho.....	85
Tabela 4.12 - Composição dos catalisadores preparados a partir da modificação da dolomita.....	86
Tabela 4.13 - Características texturais dos catalisadores.	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

UE	União europeia
IEA	<i>International energy agency</i>
IRRI	<i>International rice research institute</i>
IBGE	Instituto brasileiro de geografia estatística
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria diferencial
DTA	Análise termo-diferencial
LFC	Leito fluidizado circulante
LFB	Leito fluidizado borbulhante
CG	Cromatografia gasosa
FCC	Craqueamento catalítico fluido
ppm	Partes por milhão
SRP	Separadores rotacionais de partículas
PEU	Purificadores eletrostáticos úmidos
CAA	<i>Clean Air Act</i>
UFPA	Universidade federal do Pará
CHNS	Carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio
FRX	Fluorescência de raio-x
EDX	Equipamento dispersivo de raio-x
CIPA	Coletor isocinético de poluentes atmosféricos
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
MS	<i>Mass Spectrometer</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
dol	Dolomita
dolmod	Dolomita modificada com Fe ₂ O ₃
dolmodCuO	Dolomita modificada com Fe ₂ O ₃ e impregnada com CuO
dolmodNiO	Dolomita modificada com Fe ₂ O ₃ e impregnada com NiO
dolmodCeO ₂	Dolomita modificada com Fe ₂ O ₃ e impregnada com CeO ₂

DRX

Difração de raio-x

BET

Brunauer-Emmett-Teller

BJH

Barrett-Joyner-Halenda

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
N	Nitrogênio
K ₂ O	Óxido de potássio
SiO ₂	Óxido de silício ou sílica
SO ₃	Trióxido de enxofre ou óxido sulfúrico
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
MgO	Óxido de magnésio ou Magnetita
CaO	Óxido de cálcio ou cal
MnO	Óxido de manganês (II)
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro(III)
CuO	Óxido de cobre (II) ou óxido cúprico
ZnO	Óxido de zinco
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio ou alumina
FeO	Óxido de ferro (II)
Na ₂ O	Óxido de sódio
TiO ₂	Dióxido de titânio
H ₂ O	Água
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono ou gás carbônico
H ₂	Gás hidrogênio
O ₂	Gás oxigênio
NiO	Óxido de níquel (II)
CeO ₂	Óxido de cério
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Dolomita
Na	Sódio
H_2S	Ácido sulfídrico
$(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_4$	Olivina
C_6H_6	Benzeno
SO_2	Dióxido de enxofre
NO_x	Óxidos de nitrogênio
Ni	Níquel
K_2CO_3	Carbonato de potássio
K	Potássio
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	nitrato de níquel
KMnO_4	Permanganato de potássio
K_2SO_4	Sulfato de Potássio
N_2	Gás nitrogênio
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de bário
FeSO_4	Sulfato ferroso ou sulfato de ferro (II)
Pt	Platina
Ru	Rutênio
Rh	Ródio
NiMo	Níquel/Molibdênio
CuMn	Cobre/Manganês
P	Fósforo
Ca	Cálcio
Mg	Magnésio
m_1	Massa da amostra de biomassa in natura, g
m_2	Massa de amostra de biomassa seca, g
m_3	Massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis , g
m_4	Massa da amostra de cinzas de biomassa, g
ω_{bu}	Teor de umidade, %
T_v	Teor de voláteis, %
T_{cinzas}	Teor de Cinzas, %

T_{cf}	Teor de carbono fixo, %
x_i	Comprimento inicial do fio de cobre, cm
T_i	Temperatura inicial, °C
T_f	Temperatura final, °C
x_f	Comprimento final do fio de cobre, cm
ΔT	Varição da temperatura da água, °C
Δx	Varição do comprimento do fio de cobre, cm
$H_{\text{ácido}}$	Calor de combustão do ácido benzóico, cal/g
$H_{\text{fiodecobre}}$	Calor de combustão do fio de cobre, cal/cm
M	Massa da pastilha de amostra, g
E	Correção para o calor de combustão do fio de cobre, cal
C	Capacidade calorífica do calorímetro, cal/°C
PCS	Poder calorífico superior da amostra, MJ/kg
E_a	Energia de ativação, kJ/kmol
$\ln A$	Fator pré-exponencial, 1/min
$\ln K$	Constante de velocidade, 1/min
T	Temperatura da amostra de biomassa, °C
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de ferro (III) ou nitrato férrico
CuNO_3	Nitrato de cobre
NiNO_3	Nitrato de níquel
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de cério
KBr	Brometo de potássio
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Isopropanol
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	Pentanol
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	Furfural (furan-2-carboxialdeído)
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	Furano metanol
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	Furanona
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Fenol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}$	Ácido benzoico
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	3 metil-fenol
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	2 – metoxifenol

$C_6H_{12}O_6$	D-allose
$C_6H_{14}O$	Metil isobutil carbinol
$C_5H_{10}O$	N-pentanal
$C_3H_4N_2$	Pirazole
$C_7H_8O_2$	Guaiacol
$C_6H_6O_2$	1,2 benzodiol
C_5H_6O	2-ciclopenten-1-one
$C_8H_{10}O_2$	2 – etoxifenol
C_8H_8O	2,3 – dihidro-benzofurano
$C_9H_{10}O_2$	2-metoxi-4-vinilfenol
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Ácido Octadecanóico
$C_6H_6O_2$	5- metil – furfural
SBET	Área específica BET, m^2/g
VP.Ads	Volume médio de poros na etapa de adsorção, cm^3/g
VP.Ds	Volume médio de poros na etapa de dessorção, cm^3/g

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Biomassa e energia	5
2.2 Reações de gaseificação.....	8
2.3 Principais tipos de gaseificadores.....	10
2.3.1 Gaseificadores de leito fixo.....	10
2.3.2 Gaseificadores de leito fluidizado	14
2.4 Alcatrão.....	17
2.4.1 Fontes de alcatrão	18
2.4.2 Classes de alcatrão	19
2.4.3 Tipologia dos processos de redução do alcatrão no gás produzido.....	21
2.4.3.1 Métodos catalíticos	21
2.4.3.2 Métodos mecânicos/físicos.....	34
2.4.3.3 Tratamento térmico.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Caracterização das biomassas	43
3.1.1 Análise imediata	43
3.1.2 Análise elementar	45
3.1.3 Análises termogravimétricas (TG/DTG/DTA).....	45
3.1.4 Dados cinéticos	47
3.1.5 Poder calorífico.....	47
3.2 Reator e condições de gaseificação	49
3.3 Sistema de análise da perda de massa e geração de gás de síntese	51
3.4 Sistema de coleta do alcatrão.....	51
3.5 Análise do alcatrão	55
3.5.1 Análise gravimétrica	55
3.5.2 Análise cromatográfica (CG/MS)	57

3.6	Degradação catalítica do alcatrão	57
3.6.1	Análise do alcatrão	58
3.6.1.1	Análise termogravimétrica	58
3.6.1.2	Análise elementar CHNS/EDX/FRX	58
3.6.1.3	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	58
3.6.2	Preparação e análise dos catalisadores	58
3.6.2.1	Preparação	58
3.6.2.2	Análise elementar CHNS/EDX/FRX	59
3.6.2.3	Difração de raios - X (DRX)	59
3.6.2.4	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	59
3.6.2.5	Análise de volume de poro, área superficial e diâmetro de poros dos catalisadores	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Análise da biomassa.....	61
4.1.1	Análise elementar e imediata	61
4.1.2	Análises termogravimétricas.....	65
4.1.3	Dados cinéticos	71
4.1.4	Poder calorífico.....	71
4.2	Análise da perda de massa e geração de gás de síntese no gaseificador .	72
4.3	Resíduos da gaseificação.....	74
4.3.1	Cinzas.....	74
4.3.2	Alcatrão	75
4.3.2.1	Análise gravimétrica	75
4.3.2.2	Análise cromatográfica (CG/MS)	76
4.3.3	Degradação catalítica do alcatrão	82
4.3.3.1	Análise do alcatrão	82
4.3.3.2	Análise dos catalisadores	85
5	CONCLUSÃO.....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 INTRODUÇÃO

A mudança no clima global causada pelas emissões de gases efeito estufa, como o CO₂, é frequentemente debatida no mundo. O carvão desempenha um importante papel no abastecimento energético mundial, no entanto, têm aumentado as preocupações ambientais relacionadas com a sua utilização. A implantação de tecnologias limpas de carvão é uma das maneiras de resolver esse problema. A gaseificação pode converter carvão em combustível gasoso limpo para gerar eletricidade ou sintetizar produtos químicos, além de aumentar a eficiência na utilização total do carvão e reduzir as emissões de CO₂ (HUANG et al., 2003).

Pode-se destacar também um grande crescimento nas atividades de pesquisa em fontes renováveis de energia. Uma das fontes renováveis de energia é a biomassa, que pode ser definida como um “material orgânico proveniente de organismos vivos recentes” como, por exemplo, resíduos da agricultura e atividades florestais, florestas plantadas, resíduos animais, esgoto sanitário, resíduos industriais, licor negro, dentre outros.

Nesse trabalho, foram utilizadas como combustível para a gaseificação duas biomassas, caroço de açaí e casca de arroz. Antes de serem gaseificadas, as biomassas foram submetidas à análise imediata, elementar e termogravimétrica. Além disso, foi determinado o poder calorífico superior (PCS) e os dados cinéticos das mesmas. Todos esses resultados são importantes para prever o comportamento das biomassas quando submetidas ao processo de gaseificação, e a qualidade do gás produzido. Foram também analisadas, por análise elementar, as cinzas do caroço de açaí e da casca de arroz, a fim de avaliar possíveis aplicações para tais resíduos.

Combustíveis sólidos podem fornecer energia via processos termoquímicos, como pirólise, combustão direta e gaseificação. Através da pirólise, o sólido é

exposto a altas temperaturas sem a presença de oxigênio, visando acelerar a sua decomposição. O que sobra da decomposição é uma mistura de gases (CH_4 , CO , CO_2 e outros), líquidos e sólidos (basicamente carvão vegetal). Já no processo de combustão, a queima é realizada a altas temperaturas e na presença abundante de oxigênio, produzindo uma mistura de gases quentes que pode ser usada, por exemplo, para movimentar turbinas a gás. Por fim, na gaseificação, o combustível sólido é convertido em um combustível gasoso (gás combustível ou gás de síntese) através do aquecimento em um meio de gaseificação como ar, oxigênio ou vapor. A diferença básica da gaseificação em relação à pirólise é o fato de a gaseificação exigir menor temperatura e resultar apenas em gás.

Esses produtos gasosos têm diversas aplicações como geração de calor ou eletricidade, síntese de combustíveis líquidos para transporte, a produção de hidrogênio, síntese de produtos químicos e fabricação de células a combustível. Os diferentes tipos de processos para a gaseificação de combustíveis sólidos podem ser classificados levando em consideração os princípios básicos do reator que é aplicado. Dentre os gaseificadores mais utilizados hoje em dia, podemos destacar os gaseificadores de leito fixo e os gaseificadores de leito fluidizado.

Apesar das várias vantagens da gaseificação em relação à queima direta do combustível sólido, como facilidade e menor custo no transporte e maior aplicabilidade do gás produzido e baixos índices de emissões de particulados (BASU, 2010), o uso dessa técnica foi deixado de lado devido à dificuldade e ao pouco conhecimento do controle do processo e, também, devido ao seu alto custo quando comparada com o uso de derivados de petróleo. Porém, o grande avanço nos conhecimentos e técnicas de automação e controle, e o crescente aumento do preço do barril de petróleo aumentaram o interesse por fontes renováveis e disponíveis localmente. Entretanto, uma das principais

barreiras técnicas no desenvolvimento da gaseificação de sólidos é a presença de impurezas orgânicas (principalmente alcatrão) no gás combustível. Corella et al. (1998) relacionaram à presença de alcatrão no gás combustível, problemas como, rachaduras nos poros dos filtros, formação de coque, condensação nos pontos frios, o seu caráter cancerígeno, dentre outros.

Podem-se encontrar na literatura diversas definições utilizadas pelos pesquisadores, entretanto, foi acordado na reunião do protocolo de medição do alcatrão UE/IEA/US-DOE, realizada em Bruxelas no ano de 1998, definir o alcatrão como uma mistura de hidrocarbonetos com massa molar maior do que o benzeno (MANIATIS; BEENACKERS, 2000).

Foi apresentada nesse trabalho uma metodologia de coleta e análise do alcatrão do gás de síntese, bem como uma investigação da eficiência da aplicação de óxidos comerciais e dolomita modificada, no craqueamento catalítico desse alcatrão. Durante o desenvolvimento do projeto, foram coletadas amostras de alcatrão do gás de síntese em uma planta piloto de combustão e gaseificação com fluxo de ar ascendente. O sistema de gaseificação foi alimentado com caroço de açaí e casca de arroz. O alcatrão coletado foi analisado quantitativamente e qualitativamente, pelo método gravimétrico, termogravimétrico e por cromatografia e espectroscopia de massa. Após os testes catalíticos o alcatrão foi novamente analisado por termogravimetria, a fim de se determinar a diminuição na temperatura de decomposição do alcatrão devida à presença de catalisadores. O foco principal do trabalho é estudar métodos para coleta e análise do alcatrão do gás de síntese, capaz de ser utilizada em escala industrial, bem como procurar um catalisador barato e eficiente para degradação do alcatrão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa e energia

De forma geral, a produção crescente de alimentos deve estar relacionada ao destino adequado de resíduos gerados no beneficiamento, de forma a não impactar negativamente o meio ambiente e, se possível, gerar uma fonte de renda adicional.

Desde o início da existência do ser humano a obtenção e o uso da energia para fins de sobrevivência têm sido um objeto de análise e estudo. A transformação das diversas formas de energia em outras úteis ao homem exigiu aprimoramento para aumentar a eficiência desta transformação. A evolução da sociedade atrelada ao aumento do consumo e a demanda por energia fizeram com que uma nova organização de captação dos recursos energéticos fosse estabelecida (SANCHÉZ, 2010). Com a descoberta do petróleo, como insumo energético, uma nova revolução ocorreu nos países industrializados, modificando a matriz energética mundial (RIBEIRO, 2007). Com isso, a grande exploração da energia através deste tipo de fonte vem causando danos irreversíveis ao meio ambiente e após as crises energéticas dos anos 1970 e a possibilidade de esgotamento do petróleo, no médio prazo (o que levou conseqüentemente ao aumento do preço dessa fonte de energia), o estudo de fontes alternativas de energia ganhou força, principalmente relacionado àquelas classificadas como renováveis (NEITZKE, 2010). Foi neste contexto que a biomassa obteve relevância energética como combustível principalmente, devido a, além de ser uma fonte renovável, não contribuir de maneira significativa com o efeito estufa no balanço global de carbono (ALVES, 2010).

A biomassa representa a quarta fonte de abastecimento de energia em nível global, chegando a representar, em 2009, aproximadamente 10% da oferta

energética (IEA, 2011). O Brasil, no contexto de geração de energia a partir de fontes renováveis, ocupa atualmente uma posição de destaque no cenário mundial ao ofertar aproximadamente 30% de energia a partir de elementos bióticos, ou seja, a biomassa, Figura 2.1.

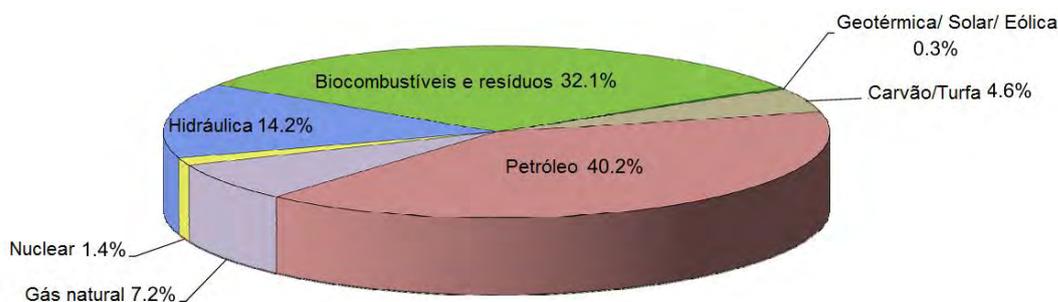


Figura 2.1 - Oferta de energia primária no Brasil no ano de 2009.
Fonte: IEA (2011).

Além de possuir condições climáticas favoráveis à produção de cana-de-açúcar, que fornece álcool combustível, o Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais se podem extrair óleos para fins energéticos como o buriti, o babaçu, a mamona, a soja, o amendoim e o dendê (BACCHI, 2006). Na região Amazônica existe uma grande quantidade de resíduos de biomassa proveniente do manejo florestal, industrial e dos resíduos agrícolas, como caroços de açaí (*Euterpe oleracea*), casca da castanha-do-Pará (*Bertholletia excelsa*), angelim pedra (*Hymenolobium modestum*) e jatobá (*Hymenaea courbaril*) (ALVES, 2010).

Durante o desenvolvimento desse projeto foi estudado o aproveitamento energético, por meio da gaseificação, de duas biomassas, caroço de açaí e casca de arroz. O caroço de açaí é proveniente de uma palmeira nativa da região norte do Brasil, ocorrendo, principalmente, nos estados do Pará, Amazonas, Maranhão e Amapá, abrangendo também regiões das Guianas e da Venezuela. O Estado do Pará é o maior produtor nacional de açaí com 112.676 toneladas por ano do fruto. Deste total, 93.521 ton/ano são de resíduos (caroço), ou seja, cerca de 83% (SILVA et al., 2004). Assim, pode-se

notar que a disponibilidade da biomassa no Brasil é grande, e que o caroço de açaí aparece como uma alternativa viável para a eletrificação de pequenas comunidades da região Amazônica, com destaque para o Estado do Pará.

Por sua vez, o arroz é um cereal popular que, de acordo com o Instituto Internacional de Pesquisa do Arroz (International Rice Research Institute – IRRI), é consumido todos os dias por mais de 3 bilhões de pessoas. Ainda segundo o Instituto, duas das espécies de arroz consideradas mais importantes como alimento para os seres humanos são: *Oryza sativa*, cultivada em todo o mundo, incluindo o Brasil, e *Oryza glaberrima*, cultivada em partes da África Ocidental. No Brasil, segundo o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, realizado pelo Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias em fevereiro de 2012, e divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção de arroz em casca deve atingir cerca de 11,7 milhões de toneladas em 2012. A casca de arroz, que resulta como subproduto durante o processo de beneficiamento do cereal, representa cerca de 23% do seu peso (DELLA et al., 2001). Dessa forma, é evidente que a disponibilidade dessa biomassa também é alta. Além disso, ela pode ser encontrada em todo o país, visto que o arroz é produzido em todas as regiões do Brasil.

Sabendo que é alta a disponibilidade das biomassas estudadas, é essencial caracterizar as propriedades físicas e químicas das biomassas, seu comportamento em processos de conversão térmica, assim como os problemas relacionados à composição das cinzas e fusibilidade, a fim de avaliar o seu potencial de aplicação como fonte alternativa de energia em processos termoquímicos. Para tal, foram realizados neste trabalho ensaios para a determinação das composições químicas elementares, análise imediata, análises termogravimétricas (TG/DTA/DTG) e poder calorífico superior do caroço de açaí e da casca de arroz.

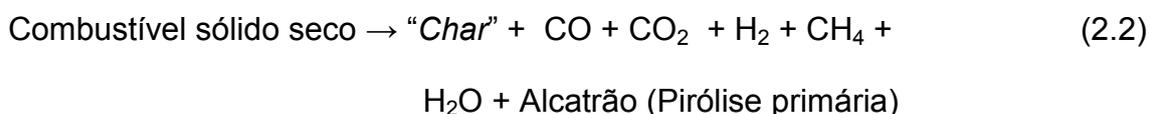
2.2 Reações de gaseificação

Em geral, quando um combustível sólido é alimentado em um equipamento de combustão e gaseificação, ocorrem vários processos, dentre eles, a evaporação da umidade, a pirólise da biomassa, combustão e gaseificação do “*char*”, que é, de acordo com Mendes (1983), um resíduo sólido, rico em carbono. Além disso, são observadas reações de combustão dos gases e craqueamento térmico do alcatrão. Segundo Di Blasi (2000), as principais reações químicas (não balanceadas), ou transformações físicas que ocorrem durante essas etapas, podem ser representadas pelas reações 2.1 a 2.12.

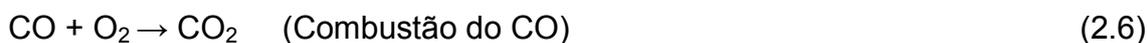
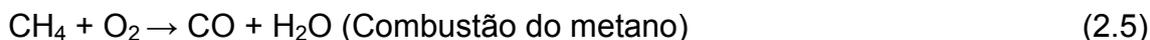
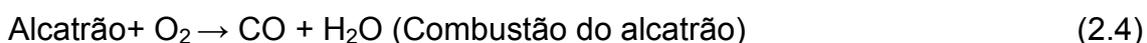
Secagem:



Pirólise:



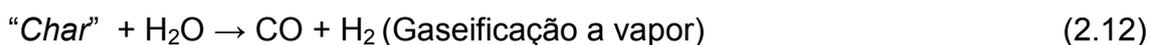
Combustão – fase gasosa:



Fase gasosa – Reação de deslocamento do gás d'água:



Reações heterogêneas do “*char*”:



Inicialmente, uma partícula de combustível sólido, ao ser colocada em um ambiente a temperatura elevada, troca calor por convecção e radiação com os gases quentes ao redor, além de trocar calor por radiação com as paredes da câmara de combustão, e aquece. Quando a temperatura da superfície atinge a temperatura de saturação da água presente no sólido, inicia-se a etapa de secagem, reação 2.1.

Com o aquecimento contínuo, a partir de certa temperatura, a partícula começa a sofrer decomposição térmica, conhecida como pirólise. Durante a pirólise, reação 2.2, a fração volátil do combustível sólido se decompõe em compostos gasosos de baixo peso molecular (CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO), “*char*” e vapores orgânicos complexos de peso molecular mais elevado, denominados genericamente de alcatrão. Por sua vez, os alcatrões sofrem quebras de suas moléculas nos poros do sólido, para produzir gases secundários (reação 2.3). Com o fim da etapa de pirólise, o oxigênio e outros gases reagentes presentes no lado externo da partícula, tais como vapor d’água e o dióxido de carbono, podem penetrar no interior do resíduo carbonoso, “*char*”, e reagir com os componentes sólidos do “*char*”.

Hidrocarbonetos, que incluem os alcatrões e metano, reagem através das reações 2.4 e 2.5 com o oxigênio para formar vapor de água e monóxido de carbono. A reação de combustão de CO , reação 2.6, é responsável pela elevação de temperatura da fase gasosa na região de combustão. Já a reação

de deslocamento do gás d'água, dada pela reação 2.8, é responsável pela geração da maior parte de hidrogênio do gaseificador.

Durante a combustão do sólido, no interior da partícula, também ocorrem reações heterogêneas, são elas a reação de combustão do "char" (reação 2.9), e as reações de gaseificação por CO₂, H₂ e vapor, dadas pelas reações 2.10, 2.11 e 2.12, respectivamente.

2.3 Principais tipos de gaseificadores

Os diferentes tipos de processos para a gaseificação de combustíveis sólidos são geralmente classificados levando em consideração a direção do movimento relativo da biomassa e do agente de gaseificação. Dentro dessa classificação, os gaseificadores mais utilizados atualmente são os com sistema de leito fixo e com sistema de leito fluidizado.

2.3.1 Gaseificadores de leito fixo

A maioria dos gaseificadores em operação ou construção no mundo é de leito fixo. Segundo Maniatis (2001), eles chegam a representar 77,5% dos projetos de gaseificadores, enquanto que os de leito fluidizado somam 20%, sendo que os 2,5% restantes são gaseificadores de outros tipos.

Gaseificadores de leito fixo usam um leito de partículas de combustível sólido através do qual ar e gás passam, para cima ou para baixo. Eles são o tipo mais simples de gaseificadores e são os únicos adequados para aplicação em pequena escala.

Os gaseificadores de leito fixo podem, ainda, ser divididos em dois subgrupos, um em que o fluxo de ar é descendente ("*downdraft*") e outro no qual ascendente ("*updraft*"). No primeiro, figura 2.2, o combustível sólido é

alimentado no topo e o ar é alimentado na zona de combustão, de tal forma que ambos escoam pelo gaseificador no sentido descendente.

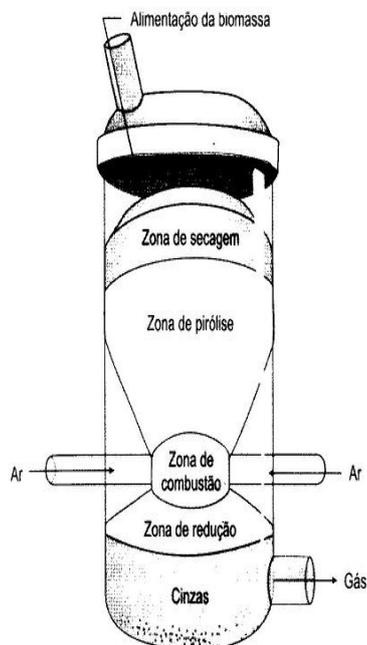


Figura 2.2 - Gaseificador com fluxo de ar descendente.
Fonte: Sánchez (2010).

Ao ser alimentada no topo do gaseificador, a biomassa é submetida a altas temperaturas, dessa forma, a mesma perde umidade, ao passar pela zona de secagem e em seguida sofre degradação térmica, na zona de pirólise, onde alcatrões e voláteis são liberados e direcionados à zona de combustão, na qual serão craqueados pela alta temperatura. Dessa maneira, o arranjo da zona de combustão, ou seja, da garganta, é um elemento crítico nos gaseificadores concorrentes. É na garganta que são posicionados os injetores de ar, os quais são arranjados apropriadamente a fim de garantir uma distribuição uniforme do ar e uma temperatura adequada em toda a seção, garantindo assim a quebra do alcatrão. Por outro lado, como o gás é liberado diretamente da zona de redução, o mesmo tende a ter quantidades significativas de cinzas e fuligem, em contraste com o que acontece nos gaseificadores de fluxo ascendente onde estas partículas são filtradas quando o gás passa pelo combustível não queimado.

Assim, Quaak (1999) relacionou ao uso do gaseificador de fluxo descendente a vantagem de produzir gás com baixo teor de alcatrão, adequado para motores e, também, algumas desvantagens, como:

- Alta quantidade de cinzas e poeira permanece no gás porque o gás tem que passar na zona de oxidação, onde são coletadas pequenas partículas de cinzas;
- As exigências para o combustível são relativamente restritas, o combustível deve ter dimensão uniforme de 4 a 10 cm de modo a não bloquear a garganta e permitir que os gases de pirólise escoem para baixo e o calor vindo da região de combustão para cima, dessa forma, peletização e britagem são muitas vezes necessárias;
- O teor de umidade no sólido deve ser menor que 25% (base úmida);
- A temperatura relativamente alta do gás na saída resulta em baixa eficiência de gaseificação.

O gaseificador de forma construtiva mais simples é o de fluxo de ar ascendente ou *updraft*, figura 2.3, no qual a entrada de ar fica na parte inferior do gaseificador, com o fluxo também ascendente de gases, contrário ao fluxo de combustível que é introduzido pela parte superior e desce pela ação da gravidade. À medida que a biomassa percorre a trajetória para a parte inferior do reator, ela vai sendo convertida em gás combustível. Durante esta trajetória, segundo Sánchez (2010), ocorre uma sequência de reações. Em um primeiro momento, ocorre a secagem, onde o material perde umidade, a uma faixa de temperatura que varia de 150 °C até 400 °C. Após a secagem, a biomassa

passa por uma zona de pirólise, onde há a liberação de alcatrões e outros voláteis, à temperaturas entre 400 °C e 600 °C. Os voláteis de biomassa são combustíveis que fornecem calor para a gaseificação. Além disso, a oxidação dos voláteis, na zona de combustão, onde a temperatura é máxima e por volta de 1200 °C, gera CO₂ e H₂O para gaseificação. No último momento, à temperaturas que variam de 600 °C e 950 °C, ocorre a gaseificação propriamente dita, quando o carbono da biomassa reage com o CO₂ e H₂O, liberados na etapa de pirólise, para produzir CO, CH₄ e H₂. Dessa forma, ao final do processo são obtidos além dos produtos de gaseificação, parte do CO₂ e H₂O, produzidos pela pirólise da biomassa e alcatrão, também produzido na etapa de pirólise.

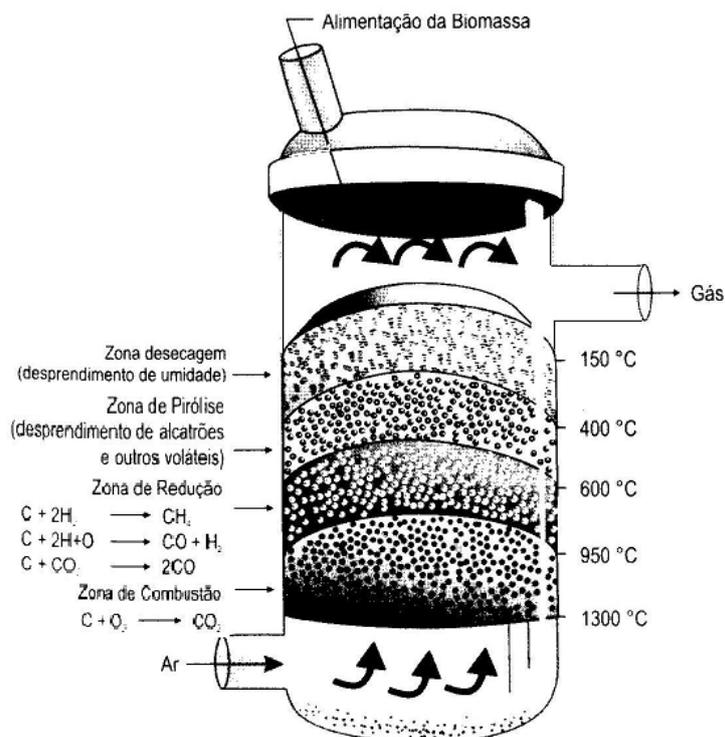


Figura 2.3 - Gaseificador contracorrente.
Fonte: Sánchez (2010).

Estes gaseificadores possuem usualmente uma eficiência térmica alta, pelo fato dos gases quentes provenientes da zona de combustão pré-aquecerem a carga de combustível ao passarem por ela. Além disso, Quak (1999) destaca

que esse tipo de gaseificador pode também processar partículas de combustível relativamente pequenas, aceitando alguma variação de tamanho na alimentação do combustível. Reed (1988) afirma que esses gaseificadores podem tolerar também uma alimentação com alta umidade. Entretanto, esse tipo de reator possui a desvantagem de produzir um gás com muito vapor de água e alcatrão. Os alcatrões e outros produtos de pirólise não são craqueados na zona de combustão, já que são levados pelo fluxo de gases para cima do gaseificador. O fato de o gás produzido normalmente conter grandes quantidades de alcatrões e voláteis, impede sua utilização sem filtragem em motores de combustão interna. Assim, o gás é normalmente aproveitado em queimadores para aquecimento direto.

2.3.2 Gaseificadores de leito fluidizado

Um gaseificador de leito fluidizado contém em seu interior uma massa de combustível de granulometria fina e, quando necessário, uma massa de material inerte, suportada por uma placa distribuidora, que é mantida em suspensão por uma corrente gasosa ascendente. Segundo Sánchez (2010), os materiais inertes mais utilizados são areia de quartzo de alta pureza e alguns óxidos metálicos, principalmente óxido de alumínio. Em algumas situações, as próprias cinzas do combustível sólido fazem bem o papel de material inerte, especialmente, quando utilizados carvões minerais com alto teor de impurezas minerais.

O agente gaseificante, previamente pressurizado, sobe através da placa distribuidora em uma velocidade suficiente para suspender as partículas acima da placa, formando assim um leito fluidizado. Segundo Basu (2006), a excelente mistura gás-sólido e a grande inércia térmica do leito fazem desse tipo de gaseificador relativamente insensível à qualidade do combustível. Juntamente com isto, a uniformidade de temperatura reduz grandemente o risco de aglomeração de combustível. A produção de alcatrão desse tipo de

gaseificador encontra-se entre a de gaseificadores *updraft* ($\sim 50\text{g}/\text{Nm}^3$) e *downdraft* ($\sim 1\text{g}/\text{Nm}^3$), com um valor médio de cerca de $10\text{g}/\text{Nm}^3$ (MILNE et al., 1998).

Existem dois principais tipos de leito fluidizado: borbulhante e circulante. No gaseificador de leito fluidizado borbulhante (LFB), Figura 2.4, a maior proporção das cinzas do sólido combustível é geralmente eliminada pela base do leito, sendo uma parte dela arrastada também para fora do reator e coletada no fundo do separador de partículas que se localiza na saída do gás combustível. De acordo com Basu (2006), a temperatura do leito é normalmente mantida abaixo de $980\text{ }^\circ\text{C}$ para o carvão e abaixo de $900\text{ }^\circ\text{C}$ para a biomassa a fim de evitar a fusão das cinzas e consequente aglomeração.

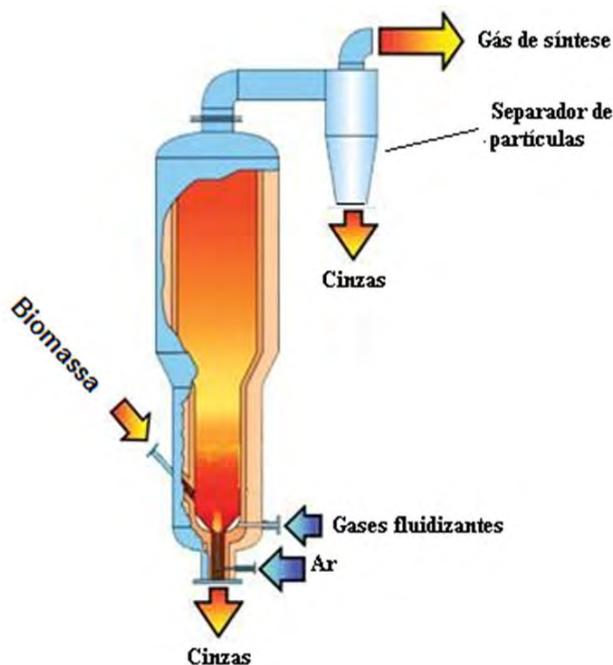


Figura 2.4 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante.
Fonte: Adaptada de Synthesis Energy Systems (2012).

Por outro lado, segundo Sánchez (2010), nos gaseificadores de leito fluidizado circulante (LFC), Figura 2.5, grande parte das partículas é arrastada

propositalmente pelo agente gaseificante para fora da coluna de fluidização é capturado por um ciclone e, posteriormente, despejado em outra coluna com escoamento de sólidos, denominada coluna de retorno. Por fim, as partículas acumuladas no fundo da coluna de retorno são injetadas novamente na zona baixa da coluna de fluidização com o auxílio de uma válvula de recirculação. A recirculação dos sólidos é feita com o propósito de incrementar o tempo de residência das partículas, na tentativa de obter a máxima conversão do carbono contido na matriz sólida do combustível. Isto leva a um ganho de rendimento e, conseqüentemente, ao incremento na eficiência global do processo de gaseificação.

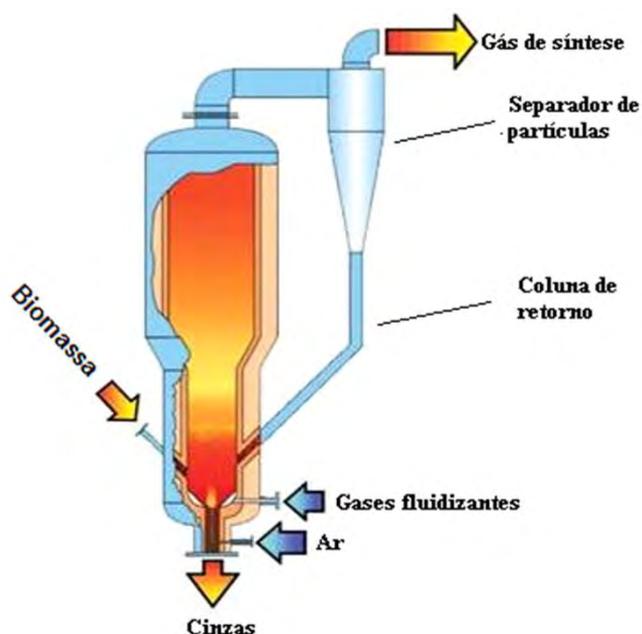


Figura 2.5 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante.
Fonte: Synthesis Energy Systems (2012).

Os leitos circulantes e fluidizado borbulhante são significativamente diferentes em sua hidrodinâmica. Num LFC, os sólidos são dispersos por todo o tubo de subida de altura, o que permite um longo tempo de residência para o gás, assim como para as partículas finas. A velocidade de fluidização num LFC é muito mais elevada (3,5-5,5 m/s) do que a de um leito borbulhante (0,5-1,0

m/s). Além disso, existe em larga escala de migração de sólidos para fora do tubo ascendente. Estes são capturados e continuamente retornados para a base da coluna de fluidização. A taxa de reciclagem dos sólidos e a velocidade de fluidização no tubo de subida são suficientemente altas para manter o tubo de subida numa condição hidrodinâmica especial, conhecida como leito fluidizado rápido (BASU, 2006).

2.4 Alcatrão

Podem-se encontrar na literatura diversas definições diferentes utilizadas pelos pesquisadores, entretanto, foi acordado na reunião do protocolo de medição do alcatrão UE/IEA/US-DOE, realizada em Bruxelas no ano de 1998, definir o alcatrão como hidrocarbonetos com peso molecular maior do que o benzeno (MANIATIS; BEENACKERS, 2000). A figura 2.6 mostra a composição típica do alcatrão de biomassa. No entanto, essa composição pode variar de acordo com o tipo de combustível e do processo de gaseificação.

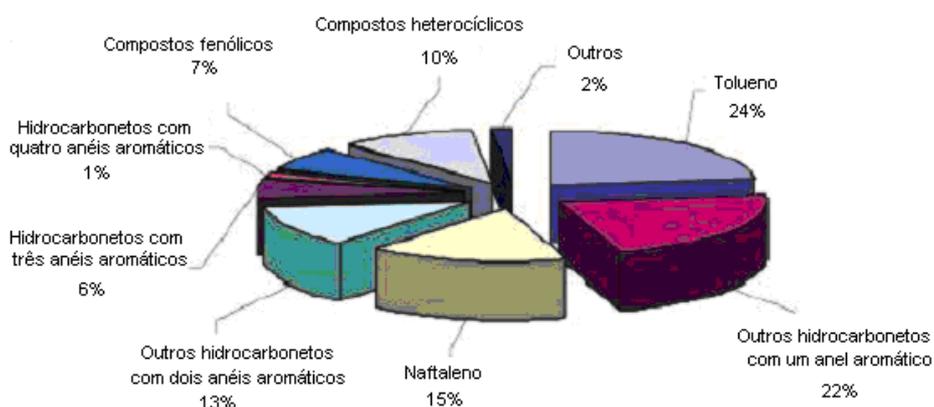


Figura 2.6 - Composição típica do alcatrão de biomassa.
Fonte: El- Rub Z.A et al. (2004).

2.4.1 Fontes de alcatrão

Segundo Li e Suzuki (2010), o alcatrão pode ser gerado durante processo de conversão térmica de carvão, pirólise e gaseificação de biomassa. No processo de gaseificação de biomassa, o alcatrão é um subproduto inevitável cuja condensação influencia o funcionamento do sistema, e também a utilização do gás final. Assim, durante a gaseificação, a concentração de alcatrão deve ser controlada e o mesmo deve ser decomposto durante o processo, de maneira a ser reduzido o quanto possível para obter gás de síntese de qualidade.

Alcatrões são formados durante a gaseificação de biomassa em uma série de reações complexas, que dependem fortemente das condições de gaseificação, como agente gaseificante (ar, oxigênio e vapor), o tipo de gaseificador, a composição da matéria-prima, e a temperatura de reação (BEENACKERS; SWAAIJ, 1984). Morf et al. (2002) analisaram o teor de alcatrão em gaseificadores diferentes. Eles concluíram que o gaseificador de leito fixo concorrente é mais satisfatório em relação à baixa formação de alcatrão durante a gaseificação de biomassa, tendo um teor de cerca de 0,01-6 g/Nm³ (gramas por metro cúbico normal) de alcatrão no gás, enquanto que nos gaseificadores de leito fixo contracorrente, maiores produtores de alcatrão, foram observados teores de até 150 g/Nm³ de alcatrão no gás.

Além da temperatura, o tempo de residência do gás e o tipo de matéria-prima, outros fatores também influenciam fortemente a composição do alcatrão e concentração nos produtos gasosos. Entretanto, segundo Li e Suzuki (2010), apesar de o conteúdo e quantidade de alcatrão variarem quando comparadas suas diferentes fontes, a sua composição mantém-se semelhante, por isso pode-se dizer que suas propriedades químicas e físicas não variam significativamente.

2.4.2 Classes de alcatrão

Com base na massa molar dos compostos de alcatrão, alguns pesquisadores dividiram os mesmos em cinco grupos, conforme Li e Suzuki (2009) listaram na Tabela 2.1.

O alcatrão pode levar à incrustações dentro da instalação, dependendo do seu estado físico no gás. Esses fenômenos de incrustações não são preocupação, desde que todos os alcatrões estejam presentes na fase gasosa. É, portanto, acreditado que o problema do alcatrão não é fundamentalmente a quantidade de alcatrão, mas as propriedades e a composição do alcatrão.

A condensação do alcatrão depende de todos os seus componentes, presentes no gás de síntese. Cada componente fornece a sua contribuição individual para a pressão de vapor total do alcatrão. Quando a pressão de vapor do alcatrão é superior à pressão de saturação do alcatrão, o gás torna-se mais saturado de acordo com a Lei de Raoult (REIDE et al., 1988), o que leva à condensação do vapor saturado. O ponto de orvalho do alcatrão é a temperatura na qual a pressão parcial total do alcatrão é igual à pressão de saturação do alcatrão. Assim, o ponto de orvalho do alcatrão é um parâmetro importante para avaliar o desempenho dos sistemas de limpeza do gás. Se o ponto de orvalho de alcatrão é reduzido para níveis abaixo da menor temperatura esperada, problemas de incrustações relacionados com a condensação ou aerossóis de alcatrão poderão ser resolvidos. Para usar esta abordagem em problemas de projeto, uma ferramenta de cálculo foi desenvolvida por Bergman et al. (2002) para prever o ponto de orvalho do alcatrão com base na concentração dos componentes individuais do alcatrão no gás de síntese. Cada componente do alcatrão contribui igualmente à concentração total em massa. O cálculo excluiu o ponto de orvalho do alcatrão de classe 1, como os componentes não são conhecidos. Para um gaseificador LFC acredita-se que alcatrões que pertencem à classe 1 começam a se condensar em torno de 300-350 °C.

Tabela 2.1 - Lista de compostos presentes em diferentes classes de alcatrão.

Classes	Propriedades	Compostos representativos
1	Alcatrões muito pesados, não podem ser detectados por CG.	Determinados pela subtração da fração de alcatrão detectável por CG do alcatrão total determinado por gravimetria.
2	Alcatrões contendo hetero-átomos; compostos altamente solúveis em água.	Piridina, fenol, cresóis, quinolina, isoquinolina, dibenzofenol.
3	Usualmente hidrocarbonetos com 1 anel aromático; não apresentam problemas relacionados à condensabilidade ou solubilidade.	Tolueno, etilbenzeno, xileno, estireno.
4	Compostos com 2 e 3 anéis; condensam a baixa temperatura.	Indeno, naftaleno, metil naftaleno, bifenil, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno.
5	Mais de 3 anéis, esses compostos condensam a altas temperaturas a baixas concentrações.	Fluoranteno, pireno, criseno, perileno, coroneno.

Fonte: Li e Suzuki (2009).

Ainda de acordo com o estudo de Bergman et al. (2002), alcatrões da classe 5 dominam o ponto de orvalho do alcatrão. Mesmo para concentrações muito baixas de alcatrões da classe 5 (por exemplo, $<1 \text{ mg/m}^3$) um ponto de orvalho abaixo de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pode ser obtido. Dependendo da concentração do gás de síntese, classes 2 e 4 precisam ser parcialmente removidas para um ponto de orvalho do alcatrão adequado de cerca de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A classe 3 de compostos do alcatrão não se condensa à concentração tão alta quanto 10.000 mg/m^3 , e desempenham um papel pouco importante nesta matéria.

2.4.3 Tipologia dos processos de redução do alcatrão no gás produzido

Em geral, alcatrões podem ser removidos por processos físicos não catalíticos (por exemplo, craqueamento térmico) e por processos catalíticos. A remoção de alcatrão pode ainda ser dividida em dois tipos, dependendo da localização de onde o alcatrão é removido. São eles: método primário, que ocorre no interior do próprio gaseificador; e o método secundário, que ocorre fora do gaseificador (DEVI et al., 2003).

Bergman et al. (2002) afirmaram que, embora métodos primários possam ser mais viáveis, eles ainda não resultaram em soluções satisfatórias. Algumas das medidas resultam em baixa emissão de alcatrão, mas sofrem desvantagens relacionadas aos limites na flexibilidade e superestimação de matéria-prima, a produção de fluxos de resíduos, a diminuição da eficiência do gás frio, a construção complexa dos gaseificadores e/ou a estreita faixa de operação. Apesar de medidas primárias poderem reduzir o teor de alcatrão consideravelmente, a remoção completa não é possível sem a aplicação de medidas secundárias.

Bergman et al. (2002) também mencionaram que medidas secundárias podem ser realizadas sem a necessidade de medidas primárias. Medidas secundárias podem também formar as bases para remoção de alcatrão de biogás sintético e medidas primárias podem possivelmente ser usadas para sua otimização.

2.4.3.1 Métodos catalíticos

A conversão catalítica de alcatrão, vulgarmente conhecida como limpeza de gás quente, é um procedimento tecnicamente e economicamente interessante para a limpeza de gás. Segundo Milne et al. (1998), a conversão catalítica de alcatrão envolve dois métodos. Uma abordagem implica a incorporação ou

mistura catalítica com a biomassa de alimentação para alcançar a chamada gaseificação ou pirólise catalítica (também chamada “*in situ*”). Este método é um dos métodos primários utilizados para a redução de alcatrão, onde o alcatrão é removido no gaseificador, propriamente dito. Na segunda abordagem, o gás produzido no gaseificador é tratado à jusante do gaseificador em um reator secundário. Este método é um dos métodos secundários de redução de alcatrão, logo, o alcatrão é removido no exterior do gaseificador.

De acordo com seu método de produção, os catalisadores usados nesses processos de conversão do alcatrão podem ser divididos em duas classes: catalisadores minerais e catalisadores sintéticos.

Catalisadores minerais

Os catalisadores que pertencem a esta classe estão disponíveis na natureza e de acordo com El-Rub ZA et al. (2004), podem ser usados diretamente ou com um tratamento físico (tal como o aquecimento), mas sem tratamento químico. Pode-se dizer que são relativamente baratos, quando comparados aos catalisadores sintéticos.

a) Rochas calcinadas

As rochas calcinadas incluem calcitas, magnetitas e dolomitas calcinadas. Estes catalisadores contêm óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO e/ou MgO). As formas não calcinadas desses materiais são chamadas de carbonato de cálcio (CaCO₃), carbonato de magnésio (MgCO₃) e dolomita (CaCO₃.MgCO₃). Alguns fatores ligados à atividade catalítica das rochas calcinadas para a remoção de alcatrão, citados por Simell et al. (1992), são poros de tamanho grande, área superficial dos correspondentes calcinados e conteúdo alcalino relativamente elevado (K, Na). Já a desativação catalítica, segundo os mesmos autores, ocorre devido à formação de coque, produzido

por reações catalíticas, envolvendo reações secundárias de alcatrão que ocorrem na superfície do catalisador (DELGADO et al., 1996). O coque causa a desativação das rochas calcinadas cobrindo os sítios ativos e bloqueando seus poros. Simell et al. (1995) também relataram que a pressão parcial leva à desativação quando é maior do que a pressão de decomposição no equilíbrio da forma carbonatada do material, nas mesmas condições.

El-Rub et al. (2004) destacam como vantagens das rochas calcinadas o fato de serem baratas e abundantes e atingirem alta conversão de alcatrão, podendo atingir valores superiores a 95% com dolomita. Além disso, muitas vezes são usadas com leito protetor para proteger catalisadores metálicos caros e sensíveis à desativação (causada por alcatrão ou outras impurezas como H_2S). A dolomita é considerada o catalisador mais popular e barato para eliminação de alcatrão. Por outro lado, as rochas calcinadas são materiais frágeis (baixa resistência ao atrito), moles e rapidamente corroídas em leitos fluidizados com alta turbulência.

A reatividade de diferentes rochas calcinadas foi testada por Delgado et al. (1996) e foi encontrada a seguinte ordem de reatividade: dolomita calcinada > calcita > magnetita. Por sua vez, Orío et al. (1997) testou a atividade de diversos tipos de dolomita e encontrou o seguinte resultado: dolomita “Chilches” (0,74-0,84 Fe_2O_3) > dolomita do norte (0,12 Fe_2O_3) > dolomita “Málaga” (0,01 Fe_2O_3). El-Rub et al. (2004) relataram que o uso da dolomita “in situ” tem baixo custo, porém, menor redução de alcatrão, se comparado à utilização de um leito de dolomita à jusante do gaseificador.

Wang et al. (2005) investigaram o craqueamento do alcatrão de biomassa em catalisador Ni/dolomita. Também foram testados os catalisadores dolomita natural, modificada (preparada pela mistura de pó de Fe_2O_3 com pó de dolomita natural, para o aumento do teor de Fe_2O_3 , para uma maior atividade

de craqueamento do alcatrão) e dois catalisadores comerciais à base de níquel, ICI-46-1, Z409. Dolomita modificada apresentou maior atividade quando comparada à dolomita natural, a maior atividade foi atribuída ao maior teor de Fe_2O_3 . O catalisador Ni/dolomita se mostrou altamente eficaz na remoção de alcatrão biomassa e ajuste da composição do gás para a qualidade do gás de síntese (“*syngas*”). Sua atividade é similar à dos catalisadores comercialmente disponíveis à base de níquel (ICI-46-1, Z409). A excelente atividade do catalisador Ni/dolomita pode ser atribuída à utilização de dolomita modificada (alto teor de Fe_2O_3 , bom tamanho e distribuição dos poros) como precursor e à forte interação níquel-dolomita. Além disso, o uso do Ni/dolomita é vantajoso, quando comparado a catalisadores à base de níquel, por ser um catalisador relativamente barato, o que pode levar à redução no custo do processo de limpeza de gás quente, e por sua habilidade anti-coqueificação.

b) Olivinas

As olivinas são constituídas por silicatos de magnésio e ferro, sendo representadas pela fórmula química $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (RAPAGNA et al., 2000). A atividade catalítica de olivina para a eliminação de alcatrão pode estar relacionada com os conteúdos de magnetita (MgO) e óxido de ferro (Fe_2O_3), onde o último é muito maior em olivina que em dolomita (EL-RUB et al., 2004). Assim como no uso de rochas calcinadas, a desativação catalítica pode ocorrer devido à formação de coque, que cobre os sítios ativos e reduz a área superficial do catalisador (EL-RUB et al., 2004). Olivina tem baixo preço, semelhante à dolomita, e alta resistência ao atrito em comparação à mesma. Sua resistência mecânica é comparável à da areia, mesmo em altas temperaturas. Seu desempenho é, portanto, melhor do que a de dolomita em meios de leito fluidizado (RAPAGNA et al., 2000). Contudo, sua atividade catalítica para eliminação de alcatrão é inferior à da dolomita.

Courson et al. (2000) impregnaram uma pequena quantidade de níquel em olivina natural. Eles descobriram que a 750 °C esse catalisador tem uma elevada atividade em reforma seca (conversão de metano de 95%) e reforma a vapor (88% de conversão do metano). A 770 °C o teor de alcatrão médio é reduzido de 43 g/Nm³ gás seco com areia a 0,6 por dolomita e 2,4 por olivina.

c) Minerais de argila

Os minerais de argila mais comuns pertencem aos grupos das montmorilonitas, caulinitas, illitas. As composições químicas da caulinita e montmorilonitas são apresentadas na Tabela 2.2.

Segundo Wen e Cain (1984), a atividade catalítica para a eliminação de alcatrão está relacionada ao diâmetro efetivo de poro, à área superficial interna e ao número de sítios fortemente ácidos. Os mesmos autores relatam que a

Tabela 2.2 - Composição química de dois minerais de argila.

Óxido	Caulinita	Montmorilonitas
SiO ₂	45,20	53,20
Al ₂ O ₃	37,02	16,19
Fe ₂ O ₃	0,27	4,13
FeO	0,06	-
MgO	0,47	4,12
CaO	0,52	2,18
K ₂ O	0,49	0,16
Na ₂ O	0,36	0,17
TiO ₂	1,26	0,20
H ₂ O	14,82	23,15
total	100,47	103,50

Fonte: Wen e Cain (1984).

atividade catalítica aumenta com diâmetros de poros superiores a 0,7 nm, maior área superficial interna, e maior número de sítios fortemente ácidos.

São vantagens do uso de minerais de argila, relacionadas por El-Rub et al. (2004), o custo relativamente baixo do catalisador e menos problemas relacionados à disposição, porque podem ser eliminados após o tratamento simples. Entretanto, é destacada como uma das principais desvantagens a baixa atividade em comparação com a dolomita e catalisadores à base de níquel.

Simell e Bredenberg (1990) testaram a atividade da sílica-alumina em um leito fixo a 900 °C e tempo de residência de 0,3 s e compararam com outros tipos de catalisadores. Foi encontrada a seguinte ordem de atividade: Catalisadores comerciais de níquel (Ni em Al_2O_3) > Dolomita > alumina ativada > sílica-alumina (minerais de argila) > carvão de silício. Além disso, El-Rub et al. (2004) destacaram que a maioria das argilas naturais não suporta altas temperaturas (800-850 °C), que são necessárias para a eliminação do alcatrão, perdendo assim a estrutura de seus poros.

d) Minérios de ferro

Minerais que contêm quantidades apreciáveis de ferro podem ser agrupados de acordo com suas composições químicas em óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos. Dentre eles, óxidos de minerais são a mais importante fonte de ferro, e os outros são de menor importância (El-Rub et al., 2004). Ferro metálico (forma reduzida) catalisa a decomposição do alcatrão mais ativamente do que os óxidos. Simell et al. (1992) relataram que o ferro catalisa as reações dos principais componentes de gás combustível (H_2 , CO, CO_2 , H_2O), como a reação de deslocamento do gás d'água. Várias formas de ferro são relatadas para catalisar as reações de gaseificação do carvão, pirólise e decomposição

do alcatrão. Apesar de ser vantajoso por ser um material barato e abundante, a atividade catalítica de minérios de ferro para catalisar a decomposição do alcatrão é inferior à da dolomita. Além disso, o ferro é desativado rapidamente na ausência de hidrogênio devido à deposição de coque.

Catalisadores sintéticos

Catalisadores sintéticos são quimicamente produzidos e relativamente mais caros que os catalisadores minerais.

a) “*Char*”

“*Char*” é um material sólido não metálico, composto principalmente por carbono. Segundo El-Rub et al. (2004), ele pode ser produzido pela pirólise de carvão ou biomassa e sua atividade catalítica para eliminação de alcatrão pode estar associada ao tamanho dos seus poros, à área superficial, às cinzas ou ao conteúdo mineral do “*char*”. Os dois primeiros fatores são dependentes do método de produção “*char*”, como a taxa de aquecimento e a temperatura de pirólise. O último fator depende principalmente do tipo de precursor “*char*”. A desativação do “*char*” está ligada à formação de coque, com consequente bloqueio dos seus poros e redução da sua área superficial, e à perda do catalisador, já que o “*char*” pode ser gaseificado pelo vapor e reações de reforma seca.

São vantagens do “*char*” o seu baixo custo e sua produção natural no interior do gaseificador. Entretanto, um fornecimento externo contínuo de “*char*” é necessário, pois, como já dito, o mesmo pode ser consumido pelas reações de gaseificação com vapor ou CO₂ no gás produzido.

b) Catalisadores de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)

Craqueamento catalítico é um processo que quebra as maiores, mais pesadas e mais complexas moléculas de hidrocarbonetos em moléculas mais simples e mais leves pela ação do calor e auxiliado pela presença de um catalisador, mas sem a adição de hidrogênio. Desta forma, os óleos pesados (componentes do óleo combustível) podem ser convertidos em produtos mais leves e mais valiosos (principalmente GLP, gasolina e componentes de destilados intermediários), por reações químicas de quebra de moléculas, via catalisadores zeolíticos.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, cujas estruturas tridimensionais são derivadas das estruturas de poliedros de coordenação $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (BHATIA, 1990). Uma das propriedades mais importantes dos zeólitos é a razão Si/Al. Zeólitos com maior razão silício para alumínio apresentam melhores propriedades catalíticas e maior estabilidade térmica. Seshardi et al. (1998) relacionaram à atividade de zeólitas no craqueamento de carvão líquido à sua grande área superficial, grande diâmetro de poros e altas densidades de sítios ácidos. Por sua vez, a perda da atividade catalítica está relacionada principalmente à formação de coque e de substâncias cujas moléculas reagem com os sítios ácidos do catalisador. O coque reduz a área superficial e o volume de microporos da zeólita, bloqueando seus canais. Vapor, compostos nitrogenados básicos e metais alcalinos reagem com os sítios ácidos do catalisador e corrompem o catalisador. Assim, as principais desvantagens dos zeólitos são a rápida desativação por formação de coque e atividade catalítica inferior à da dolomita. Por outro lado, são relativamente baratos, ainda que não sejam mais baratos do que os anteriores. Ademais, a grande vantagem relacionada a esse catalisador é a quantidade de conhecimento adquirido sobre eles, devido a uma longa experiência com seu uso em unidades de FCC.

c) Catalisadores à base de metais alcalinos

Os metais alcalinos, principalmente de K e, em menor medida Na, existem naturalmente na biomassa. Seus sais são solúveis e adquiridos a partir de cinzas de plantas. A Tabela 2.3 mostra a análise de cinzas de madeira depois da gaseificação, relatada por Sutton et al (2001).

Tabela 2.3 - Análise de cinzas de madeira depois da gaseificação.

Componente	p/p %
CaO	44,3
MgO	15,0
K ₂ O	14,5

Fonte: Sutton et al. (2001).

Para reduzir o teor de alcatrão, a cinza pode ser utilizada como catalisador primário (*in situ*) ou secundário (fora do gaseificador). Por outro lado, ela pode ser usada diretamente como catalisadores na forma de carbonatos de metal alcalino ou apoiada em outros materiais, como alumina. Adição direta de materiais alcalinos para biomassa é feita por impregnação de mistura seca ou molhada.

Os metais alcalinos atuam como catalisadores as reações de gaseificação. Eles são considerados catalisadores eficazes para H₂O e CO₂ da gaseificação de carbono (SUZUKI et al., 1992). Padban (2000) cita que metais alcalinos, especialmente K, atuam como promotores em descompactar cadeias de celulose durante a decomposição térmica de biomassa lenhosa. Lizzio et al. (1991) informaram que K é um bom catalisador para a gaseificação a vapor do carvão por causa da formação de uma interface líquido-sólido entre K e carbono. Os mesmos autores explicaram que, quando K₂CO₃ é usado como precursor do K, ele molha e se dispersa bem na superfície do carvão. Esses catalisadores perdem a sua atividade por causa da aglomeração de partículas, quando adicionado à biomassa em gaseificadores de leito fluidizado (SUTTON

et al., 2001). Eles também perdem atividade em altas temperaturas (900 °C), quando utilizado em leitos fixos secundários devido à fusão e aglomeração (El-Rub, 2002). Sutton et al. (2001) relataram que K_2CO_3 não é adequado como um catalisador secundário devido à conversão de hidrocarbonetos raramente ser superior a 80% quando ele é usado. Lizzio et al. (1991) relacionaram a desativação de K durante gaseificação a vários fatores, incluindo a perda de contato com o catalisador e sinterização de partículas char, reação desfavorável com a matéria mineral char, e perda de potássio pela vaporização.

Catalisadores à base de metais alcalinos têm como vantagens a produção natural no gaseificador, onde cinzas são produzidas, e o fato de que a utilização de cinzas como catalisadores resolve o problema da gestão dos resíduos de cinzas e dá um valor adicional para o processo de gaseificação, aumentando a taxa de gaseificação e de redução do teor de alcatrão no gás produzido. Contudo, são desvantagens associadas a esses catalisadores a perda de atividade, devido à aglomeração de partículas a altas temperaturas e a sua atividade catalítica ser inferior à da dolomita. Além disso, Sutton et al. (2001) relatam outras desvantagens se for feita adição direta de catalisadores alcalino-metálicos. Pode-se citar como exemplo a recuperação cara e difícil do catalisador, aumento do conteúdo de char depois da gaseificação e problemas de eliminação de cinzas.

Lee et al. (1995) mediram com uma termobalança a atividade catalítica dos catalisadores puros e mistos de sais de metais de transição e metais alcalinos na gaseificação de vapor-char a 700-850 °C. Foi obtida a seguinte ordem de atividade catalítica dos sais simples: $K_2CO_3 > Ni(NO_3)_2 > K_2SO_4 > Ba(NO_3)_2 > FeSO_4$.

d) Alumina Ativada

Alumina ativada (Al_2O_3) consiste de uma série de formas no não-equilíbrio de óxidos de alumínio parcialmente hidroxilados. A estrutura sólida porosa da alumina ativada é produzida por aquecimento (calcinação) do precursor alumina hidratada para expulsar os grupos hidroxila. Atividade catalítica da alumina é devida à mistura complexa de alumínio, oxigênio e íons hidroxila, que combinam de maneiras específicas para produzir tanto sítios ácidos quanto básicos. Sua desativação está ligada à formação de coque (EL-RUB et al., 2004).

O uso de alumina ativada resulta em alta conversão de alcatrão, que é comparável à dolomita (EL-RUB et al., 2004). Entretanto, também em comparação com a dolomita, a alumina ativada tem como desvantagem rápida desativação pela formação de coque na sua superfície (SIMELL et al., 1992).

e) Catalisadores à base de metais de transição

Metais de transição são considerados bons catalisadores para reforma a vapor e a seco de metano e hidrocarbonetos. Catalisadores à base de níquel, suportado em alumina, são mais baratos e suficientemente ativos do que outros metais como platina (Pt), rutênio (Ru) e ródio (Rh).

A composição geral dos catalisadores à base de níquel pode ser dividida em três componentes principais (EL-RUB et al., 2004; ANIS; ZAINAL,2011): (a) Um elemento Ni. O Ni constitui o sítio ativo do catalisador. (b) O suporte, que fornece uma alta área superficial, durabilidade e resistência ao coque. O uso do suporte exerce um importante papel na conversão de alcatrão de biomassa derivado do gás produzido. Vários parâmetros como acidez, área superficial, estrutura do poro e estrutura eletrônica do suporte podem afetar a atividade

catalítica (YUNG et al., 2009). O material suporte dá a força catalisadora mecânica e proteção contra condições severas, como o atrito e calor. Materiais à base de alumina são considerados o principal material de suporte para a maioria dos catalisadores de reforma. De acordo com Sutton et al. (2001), o catalisador níquel-alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) resultou na maior atividade e eficiência na remoção de alcatrão. Todavia, Srinakruang et al. (2006) relataram que ele não é estável e eventualmente sofre desativação. (c) os promotores. O promotor aumenta a atividade e/ ou estabilidade. Promotores de catalisadores à base de metais de transição com vários elementos podem afetar positivamente a atividade catalítica, reducibilidade, regenerabilidade e resistência ao coque (LV et al., 2007).

Promotores de catalisadores à base de metais de transição têm sido estudados por diversos pesquisadores. Dou et al. (2008) estudaram o catalisador NiMo para remoção de componentes do alcatrão em alta temperatura de limpeza do gás combustível. O catalisador NiMo é o catalisador mais efetivo para remoção de alcatrão quando comparado com CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e CuMn e uma quantidade muito pequena de acumulação de coque aparece na superfície catalítica. Boa atividade e habilidade anti-coqueificação foi encontrada também no NiO /olivina dopado com 1.0% CeO_2 (ZHANG et al., 2007).

Sutton et al. (2001) relataram também que o uso de Ni/Al pode aumentar a atividade catalítica e poder calorífico do fluxo de gás. Os promotores tais como os metais alcalinos terrosos, por exemplo, magnésio (Mg), e metais alcalinos, por exemplo, o potássio (K), são adicionados para garantir operações econômicas sob condições severas. Mg é usado para estabilizar o tamanho de cristalito de Ni e K para neutralizar a acidez da superfície de apoio e, assim, reduzir a deposição de coque na superfície do catalisador e aumentar sua atividade.

Segundo El-Rub et al. (2004), a desativação de catalisadores à base de níquel: pode ocorrer das seguintes maneiras: (a) Desativação mecânica. Normalmente ocorre devido à perda de material catalítico com o atrito e perda de área superficial através de esmagamento. Esta desativação é irreversível e pode ser prevenida através da seleção de condições de processo menos severas. Condições de leito fluidizado, por exemplo, aumentam o desgaste do catalisador e a desativação mecânica, de forma que estes catalisadores são normalmente utilizados em leitos fixos. (b) Sinterização, que é a queda da atividade catalítica devida à perda de área superficial ativa e ocorrida como resultado de operação em condições severas, como altas temperaturas (SADA et al., 1992). (c) Coqueamento, o qual ocorre como resultado do bloqueio físico da área superficial do catalisador por coque. A desativação normalmente é reversível e pode ser reduzida ou evitada pelo condicionamento do gás de alimentação. Baker et al. (1987) relataram que a acidez do suporte do catalisador afeta o acúmulo de coque e desativação do catalisador, e com a alta acidez do suporte aumenta a reação de craqueamento. Desativação catalítica devido à incrustação também é uma função da colocação do catalisador e do modo de contato (leito fixo ou fluidizado). Aznar et al. (1998) propuseram que o teor de alcatrão no gás combustível entrando em um leito de catalisador à base de Ni tem de ser inferior a 2 g/Nm^3 para evitar a desativação do catalisador por coque. (d) Envenenamento, causado pela forte adsorção química sobre os sítios ativos do catalisador das impurezas (principalmente H_2S) na alimentação. Engelen et al. (2003) relataram que o gás de gaseificação de biomassa típico contém 20-200 ppm de H_2S , dependendo do combustível sólido utilizado. O envenenamento pode ser evitado através de condicionamento do gás de alimentação do catalisador. Envenenamento por enxofre é reversível e tem um efeito temporário sobre o catalisador. A $900 \text{ }^\circ\text{C}$, a atividade do catalisador Ni recuperou-se rapidamente quando H_2S foi removido do gás (HEPOLA et al., 1997). Forzatti et al. (1999) relataram que a adsorção de S diminui com o aumento da temperatura. Eles relataram 5 ppm de enxofre

na alimentação envenenou um catalisador de reforma a vapor Ni/Al₂O₃ trabalhando a 800 °C, enquanto que menos de 0,01 ppm envenenou o mesmo catalisador trabalhando a 500 °C.

São atribuídas aos catalisadores à base de níquel inúmeras vantagens, como capacidade para alcançar a eliminação completa de alcatrão em temperaturas de cerca de 900 °C (AZNAR et al., 1993), aumento do rendimento de CO₂ e H₂ (CABALLERO et al., 1997) e a atividade dos catalisadores comerciais à base de níquel que é de 8 a 10 vezes maior do que a de dolomitas calcinadas sob as mesmas condições operacionais (OLIVARES et al., 1997). Por outro lado, catalisadores à base de níquel sofrem rápida desativação de enxofre e têm alto conteúdo de alcatrão na alimentação. Além disso, eles relativamente caros e exigem pré-condicionamento da alimentação antes de sua entrada no leito catalítico.

2.4.3.2 Métodos mecânicos/físicos

Com base na sua aplicação, métodos mecânicos/ físicos podem ser divididos em duas categorias: limpeza seca do gás e limpeza úmida do gás. Limpeza seca do gás é usada geralmente antes do resfriamento do gás onde a temperatura é maior que 500 °C e parcialmente abaixo de 200 °C depois do resfriamento do gás, enquanto a limpeza úmida do gás é usada depois do resfriamento do gás e tipicamente por volta de 20-60 °C.

Uma boa quantidade de resultados experimentais demonstrou que sistemas mecânicos/físicos de limpeza de gás são consideravelmente eficientes também na remoção de alcatrão acompanhado por captura efetiva de partículas. Embora o alcatrão esteja frequentemente presente como vapor, ele é removido do gás como gotas líquidas após condensação. Baker et al. (1986) mencionaram que o alcatrão pode estar presente em duas formas: em gaseificador de leito fixo com corrente ascendente, onde a temperatura de

saída do gás é baixa, o alcatrão estará presente primeiramente como gotas líquidas arrastadas no gás. Enquanto que, em gaseificadores com corrente descendente e leito fluidizado, onde o gás produzido é quente, alcatrão deve estar presente na forma de vapor. Apenas a altas temperaturas, partículas e alcatrão podem ser removidos separadamente. Nas temperaturas onde alcatrão e óleo condensam em líquidos, a remoção de alcatrão e óleo não pode ser separada da remoção de partículas.

Limpeza seca do gás

De acordo com Anis e Zainal (2011), ciclones, separadores rotacionais de partículas (SRP), adsorventes a base de carbono ativado e filtros de leito de areia podem ser usados para a captura de alcatrão do gás produzido. Os mesmos autores relatam que equipamentos centrífugos não são eficientes para a remoção de alcatrão de biomassa, sendo mais eficientes para a remoção de alcatrão de carvão (*coal tar*). Hasler e Nussbaumer (1999) constataram que SRPs e filtros de tecido sozinhos não reduzem significativamente o alcatrão, fazendo-se, portanto necessária uma redução adicional de alcatrão. Os mesmos autores relataram que SRP é mais aplicado para remoção de partículas sólidas do que para remoção de alcatrão.

De Jong et al. (2003) realizaram experimentos com dois tipos de filtros cerâmicos, filtro de quartzo e de fibra de vidro. Foram alcançadas reduções de alcatrão de 77-97,9% com fibra de vidro e 75,6-94% com filtro de quartzo. Entretanto, o autor descarta o uso de filtros cerâmicos devido à sua alta complexidade e ao alto investimento necessário à sua aplicação.

Para superar as limitações dos SRP, filtros de tecido e cerâmicos, um adsorvente adicional de alcatrão com base em uma unidade de redução de carbono ativado pode ser usado. Pode-se citar adsorventes de leito fixo como coque de lignito. O lignito ou linhito é um tipo de carvão com elevado teor de

carbono (65 a 75%) na sua constituição. Trata-se do único tipo de carvão estritamente biológico e fóssil, formado por matéria orgânica vegetal ou carvão ativado, os quais precipitam o alcatrão do gás produzido, por meio de adsorção de componentes do alcatrão com alto ponto de ebulição. Coque de lignito tem sido escolhido devido ao seu melhor custo e boas características de adsorção (ANIS; ZAINAL, 2011).

O uso de filtros de leito de areia também pode ser adequado para remover alcatrão de gaseificação de biomassa. Entretanto, a deposição de alcatrão no filtro não é facilmente limpa e a acumulação de alcatrão na superfície do filtro pode levar a um eventual entupimento. Geralmente, filtros de barreira não são adequados para a remoção de alcatrão, embora demonstre sucesso em alguns casos (HAN; KIM, 2008).

Uma técnica e limpeza de gás recentemente desenvolvida é o filtro catalítico. Esse método combina a filtração para a remoção de partículas e o craqueamento catalítico do alcatrão do gás produzido em passo único (ANIS; ZAINAL, 2011). Uma grande quantidade de resultados experimentais demonstra que esse método é considerado eficiente na remoção de alcatrão e partículas.

Limpeza úmida do gás

Equipamentos para limpeza úmida do gás incluem precipitadores eletrostáticos úmidos (PEU), purificadores molhados e ciclones úmidos. Esses métodos tem sido amplamente aplicados em plantas de gaseificação e seu desempenho tem sido aprovado tanto em escala laboratorial quanto industrial sob vários parâmetros operacionais. Uma boa quantidade de resultados experimentais mostrou que a limpeza úmida do gás é um método efetivo para remover partículas e gotas de alcatrão condensado do gás produzido (ANIS E ZAINAL, 2011).

O processo úmido que utiliza PEU envolve uma descarga de corona produzindo gases ionizados passando através de um eletrodo de alta voltagem e um eletrodo aterrado. Os íons se unem às partículas de poeira ou gotas de alcatrão e a água quando carregada é atraída ao eletrodo aterrado devido ao campo elétrico. As desvantagens desse processo são o tamanho grande da aparelhagem e alto custo de capital para tornar apropriado para operação em larga escala (ANIS; ZAINAL, 2011).

Purificadores úmidos usam água como líquido para condensar o alcatrão do gás produzido e simultaneamente remover partículas. Os tipos mais comuns são purificador úmido de coluna empacotada (“*wet scrubber column packed*” ou “*spray tower*”), purificador de venturi, purificador de leito empacotado (“*packed bed scrubber*”), placa de choque (“*impingement scrubber*”).

Torres de pulverização (“*spray tower*”) são simples, menos caras e têm menor eficiência (BAKER et al., 1986). Purificador de venturi é altamente eficiente na remoção de alcatrão e partículas. A eficiência de separação do alcatrão pode variar de 50 a 90% com uso de purificador de venturi para limpar o gás produzido obtido de um gaseificador de casca de arroz, em contra corrente. Bhave et al. (1986) investigaram um purificador de leito empacotado (“*packed bed scrubber*”) baseado num sistema de resfriamento-limpeza do gás produzido. A unidade gerou gás limpo contendo alcatrão e poeira abaixo do limite de $150\text{mg}/\text{Nm}^3$, enquanto no gás de entrada o valor era abaixo de $600\text{mg}/\text{Nm}^3$. Segundo os autores, esse sistema é adequado para aplicações em baixa escala de sistema de gaseificadores-motor e a escala pode ser ampliada para oferecer uma unidade compacta. Para placa de choque (“*impingement scrubber*”), a eficiência geral foi cerca de 70%. Altas porcentagens de remoção de alcatrão poderiam ser alcançadas conectando placas de choque em serie (três para atingir eficiência > 95%). Além da boa

eficiência, placas de choque têm outra característica desejável, associada à sua simples construção (KHUMMONGKOL et al., 1989).

Como dito anteriormente, em geral, purificadores úmidos usam água para lavar o gás produzido. Entretanto, o uso da água apresenta resultados insatisfatórios em relação à eficiência de regeneração e comportamento contínuo da operação. Além disso, podem ser relacionadas ao uso da água para a lavagem do gás algumas desvantagens como saponificação, baixa solubilidade de compostos de hidrocarbonetos, efeitos de tensão superficial, entupimento dos aparelhos e a alta despesa do tratamento de águas residuais (LETTNER et al., 2007). De acordo com Lee et al. (2008), purificadores molhados também têm significantes problemas de entupimento e, obstrução por formação de sal na extremidade, dentro e fora dos bicos, tubos e paredes dos purificadores. Outras desvantagens são alto custo para o tratamento ou disposição do lodo, alto custo de operação como resultado das melhorias no controle da eficiência e a redução do elevado poder calorífico do gás produzido e eficiência líquida de energia do processo depois do processo de limpeza molhada. Para superar as desvantagens dos purificadores molhados, vários agentes de lavagem são usados como emulsão de lavagem, variando de água pura até misturas de água e óleo. Emulsões de óleo purificadoras agem como solventes, que suporta o efeito da limpeza com relação a compostos de alcatrão e protege os aparelhos de entupimento (LETTNER et al., 2007). Contudo, resulta em um alto custo operacional.

O purificador ciclone redemoinho (“*swirl cyclone-scrubber*”) resolve com sucesso problemas de entupimento dentro do equipamento de coleta por formação de sal e/ou aglomeração de partículas. Além disso, apresenta eficiência de coleta de partículas significativamente alta e estável, queda de pressão negligenciável numa faixa de 110 a 120 mmH₂O, sua construção é barata, exige baixo custo de operação e manutenção (ANIS; ZAINAL, 2011).

Segundo Anis e Zainal (2011), o novo sistema de limpeza desenvolvido em no Centro de Pesquisas de Energia da Holanda é denominado de OLGA. O sistema de limpeza de gás OLGA possui alta eficiência na coleta de alcatrão e não é necessária construção de gaseificador complexo (DE JONG et al., 2003). Boerrigter (2005) afirmou que pode ser alcançada uma remoção de 99% de fenol e 97% do alcatrão heterocíclico, o que se espera ser muito eficiente para prevenir o custo excessivo do tratamento de águas residuais devido à poluição por fenol ou outros compostos solúveis em água.

2.4.3.3 Tratamento térmico

Craqueamento térmico

O craqueamento térmico converte ou quebra o alcatrão em gases leves por meio de aquecimento a uma dada temperatura e certo tempo de residência. A alta temperatura influencia a estabilidade de conversão do alcatrão em outras espécies. Maior temperatura leva a um menor rendimento de alcatrão e maiores rendimentos de produtos gasosos (ZANZI et al., 1996; ZANZI et al., 2002).

Bridgwater (1995) mencionou que alcatrão derivado de biomassa é muito pesado para ser quebrado apenas por tratamento térmico. De maneira a decompor efetivamente o alcatrão, as seguintes medidas são sugeridas: aumento no tempo de residência, tal como usando reator de leito fluidizado, porém esse método é só parcialmente efetivo; contato direto com uma superfície aquecida independente, que requer um significativo fornecimento de energia, diminui a eficiência global, esse método é também parcialmente eficiente e depende de uma boa mistura; e oxidação parcial pela adição de água ou oxigênio que pode elevar o teor de CO à custa da diminuição da eficiência de conversão e aumento do custo operacional.

Muitos estudos mostram que a temperatura de craqueamento térmico varia de 700 a 1250 °C (ANIS; ZAINAL, 2011). Phuphuakrat et al. (2009) alcançaram redução de 78% na massa gravimétrica de alcatrão por meio de craqueamento catalítico a 800 °C, considerando que essa está no intervalo de 77-92 °C no caso de formação de ar e vapor. Foi reportado por Fassinou et al. (2009) que o aumento da temperatura e do tempo de residência melhora o craqueamento do alcatrão, produção do gás e qualidade do “char” (taxa de carbono fixo maior que 90%, taxa de material volátil menor que 4%) a partir da pirólise de pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) em um gaseificador de dois estágios. Han e Kim (2008) encontraram que para alcançar uma eficiência de craqueamento do alcatrão suficientemente alta, a temperatura e o tempo de residência necessários foram 1250 °C e 0,5 s, respectivamente.

O tratamento térmico de alcatrão via oxidação parcial tem sido estudado por diversos pesquisadores. Houben et al. (2005) realizaram redução de alcatrão através de um queimador de combustão parcial da experiência de gás combustível. Nesse estudo, naftaleno é adicionado como um modelo de componentes do alcatrão. O efeito da combustão parcial da mistura de gases combustíveis no naftaleno é examinado para diferentes razões ar/combustível e variadas concentrações de combustível hidrogênio-metano, como mostrado na figura 2.7. Para altas razões ar/combustível, o conteúdo total de alcatrão decresce levemente. Utilizando-se baixas razões ar/combustível e alta concentração de hidrogênio o conteúdo de alcatrão decresce fortemente. É encontrado que o queimador de combustão parcial reduz o teor de alcatrão no gás acima de 90% por craqueamento com uma razão de ar/combustível de 0,2. Oxidação parcial (em uma corrente de mistura de oxigênio e nitrogênio), sobre uma larga faixa de temperatura de 600 a 1400 °C foi investigada por Zhang et al. (2010) ele encontrou que aumentando a temperatura, notavelmente há diminuição na evolução de alcatrão. Benzeno e tolueno são as espécies condensáveis de alcatrão mais difíceis de destruir. A obtenção da completa

destruição no gás produzido requer temperatura extremamente alta, por volta de 1200 °C, independentemente dos agentes gaseificantes. A deposição de coque começa a 900 °C e atinge formação máxima a 1000 ou 1100 °C.

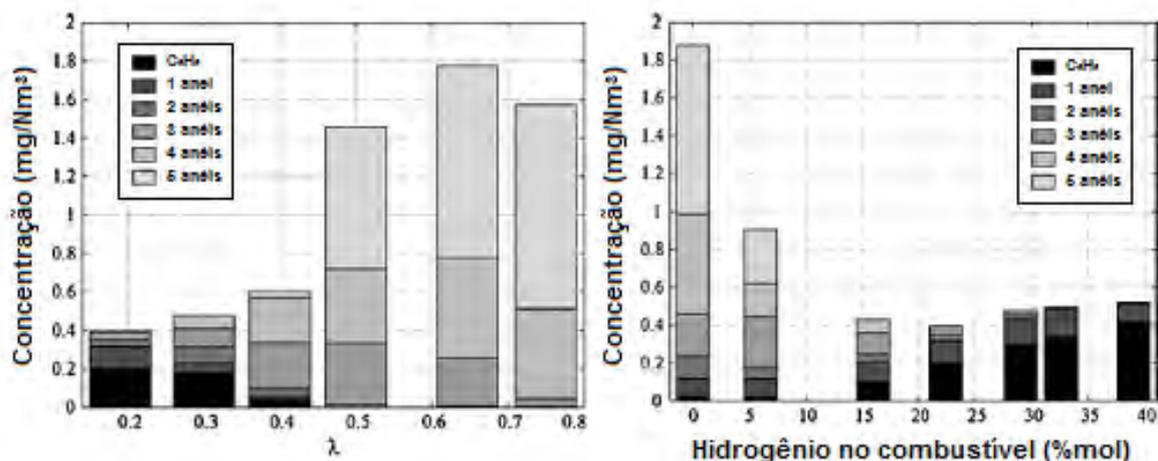


Figura 2.7 - Efeito da combustão parcial da mistura de gases combustíveis no naftaleno.

Fonte: Anis e Zainal (2011).

Craqueamento a plasma

O método a plasma tem sido frequentemente investigado para controle da poluição por causa da “Lei do Ar Puro”, aprovada em 1956 pelo Parlamento Inglês, que estabeleceu limites para a emissão de poluentes e os níveis aceitáveis da qualidade do ar, visando controlar a poluição urbana. Em Londres, a lei surgiu em decorrência de sérios episódios causados por emissão de fumaça da queima do carvão, a qual era a responsável pelo famoso “fog”. Outras leis se seguiram no Reino Unido, na América do Norte, em muitos outros países da Europa Ocidental e no Japão. Nos Estados Unidos foi criada a lei do ar puro cuja sigla é CAA (“*Clean Air Act*”), também em 1956, que estabelece padrões de emissão para poluentes atmosféricos perigosos, fixando limites quanto à queima de resíduos de risco, limitando-a apenas àqueles que são combustíveis ou que possam sofrer decomposição térmica. Em quase

todos os países foram criadas agências para monitorar, regular e avaliar a qualidade ambiental, entre as quais a Cetesb, em São Paulo.

De acordo com Anis e Zainal (2011), várias literaturas mostram que o método plasma facilmente remove CH_4 , SO_2 e NO_x de poluentes gasosos. Além disso, método plasma também pode ser usado como alternativa para tratamentos catalíticos e térmicos do alcatrão do gás produzido.

Chang (2003) avaliou o desenvolvimento recente da tecnologia de controle de poluição a plasma eletrostático integrada para eliminar poluição do ar. O autor mencionou que um reator de plasma não-térmico poderia ser integrado a um sistema pra redução ou oxidação efetiva de poluentes gasosos. São opções de métodos de plasma não-térmicos corona pulsada, descarga por barreira dielétrica, descargas corona, radiofrequência plasma e plasma microondas. De todos esses, corona pulsada representa o mais viável método baseado na eficiência química (NAIR et al., 2005).

Apesar desses métodos serem efetivos para remoção de alcatrão derivado do gás produzido, eles apresentam várias desvantagens como tempo de residência limitado de dispositivos de potencia pulsados (*"pulsed power devices"*), seu alto custo e alta demanda de energia do processo global (CHANG, 2003).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização das biomassas

Antes do processo de gaseificação, foi realizada a caracterização das biomassas utilizadas, caroço de açaí, original de Belém-PA e cedido pela Universidade Federal do Pará (UFPA), e casca de arroz, fornecida pelo Sindicato Rural do Distrito Federal, mostradas na Figura 3.1, por análise imediata, elementar e termogravimetria. Foram obtidos também os dados cinéticos e o poder calorífico superior para as duas biomassas.

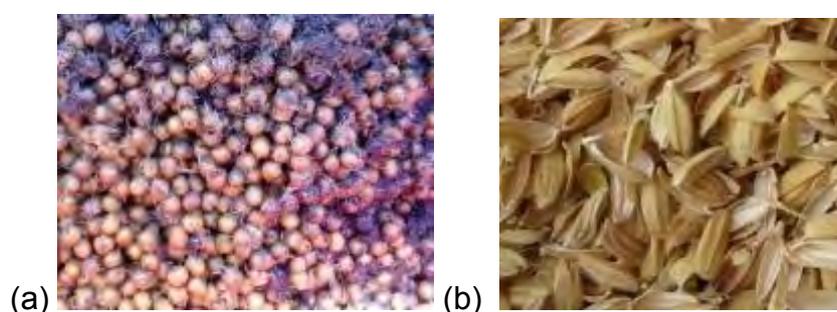


Figura 3.1 - (a) caroço de açaí ; (b) casca de arroz.

3.1.1 Análise imediata

As análises imediatas forneceram as porcentagens em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da biomassa estudada. A análise de umidade foi realizada colocando-se as amostras em uma mufla (EDG Equipamentos, modelo EDG 3P-S) por 4 h a uma temperatura de 105 °C. Pesando-se as amostras antes e depois de colocá-las na mufla, foi possível realizar o cálculo do teor de umidade (ω_{bu}) que estava associado à biomassa, conforme a Equação 3.1:

$$\omega_{bu} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

m_1 = massa da amostra de biomassa in natura(g)

m_2 = massa de amostra de biomassa seca (g)

O teor de voláteis, T_v , foi determinado medindo-se a fração de massa de cada amostra previamente seca que volatiliza durante o aquecimento por 7 min em uma mufla (EDG Equipamentos, modelo EDG 3P-S) a uma temperatura de 850 °C e sob atmosfera inerte, conforme a Equação 3.2.

$$T_v = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

m_2 = massa de amostra de biomassa seca (g)

m_3 = massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis (g)

Após a remoção de água e voláteis, fica como resíduo o carbono fixo (ou “*char*”) e as cinzas. A quantidade de cinzas foi determinada aquecendo-se a amostra, sem umidade e voláteis, por 1 h a uma temperatura de 710 °C em forno mufla (EDG Equipamentos, modelo EDG 3P-S). O teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 3.3. Vale destacar que o percentual de cinzas determinado por este método de teste será diferente do produzido durante a gaseificação propriamente dita, porque as condições de incineração influenciam a composição química e a quantidade de cinzas.

$$T_{\text{cinzas}} = \left(\frac{m_4}{m_3} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde:

m_3 = massa da amostra de biomassa seca e livre de voláteis (g)

m_4 = massa da amostra de cinzas de biomassa (g)

Por fim, a quantidade de carbono fixo, T_{cf} foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial de carbono presente na amostra e a quantidade remanescente nas cinzas. O cálculo foi determinado pela Equação 3.4. É importante ressaltar que o carbono fixo é composto principalmente de carbono, mas pode conter em pequenas proporções outros elementos que não tenham sido liberados durante a volatilização.

$$T_{cf} = 100 - (T_v + T_{cinzas}) \quad (\text{Equação 3.4})$$

3.1.2 Análise elementar

Foram analisadas amostras de caroço de açaí e casca de arroz e suas respectivas cinzas, tanto de gaseificação, como de análise imediata. A análise elementar fornece as frações em peso dos principais elementos constituintes da biomassa: carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Esses elementos foram determinados pelo equipamento Perkin Elmer Series 2400 II CHNS Análise Elementar. Os demais elementos, a partir do 2º período da tabela periódica, foram determinados por fluorescência de raios-X (FRX/EDX). As medições foram obtidas usando um equipamento dispersivo de raios-X (EDX), modelo 720, Shimadzu, com tubo de ródio fonte de raios-X. Os espectros de fluorescência de raios-X (FRX) foram coletados sob condições de vácuo usando 2 canais (Ti-U e Na-Sc), fixados em 50 e 15 kV, respectivamente.

3.1.3 Análises termogravimétricas (TG/DTG/DTA)

A termogravimetria (TG) avalia as mudanças de massa devidas à interação com a atmosfera, como vaporização da água e decomposição térmica. Como resultado desse tipo de análise, a variação na massa da amostra é exibida em função do tempo e da temperatura. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, bem como a determinação de dados cinéticos, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas. Para

comparação, são plotadas as derivadas de massa, curvas DTG, que aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas.

A análise térmica diferencial (DTA) avalia os processos físicos e químicos envolvendo variação de energia. Nessa técnica a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura do forno, regulada através de uma programação controlada. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do contrário, se a temperatura da amostra se tornar temporariamente menor que a referência, então a reação é endotérmica (RODRIGUES; MARCHETTO).

Nesse trabalho, as curvas de TG/DTG e DTA foram obtidas utilizando-se um equipamento modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético N-50 (99,999 %) como gás de purga (100 mL/min). O caroço de açaí e a casca de arroz foram macerados e submetidos à análise. Para cada análise uma massa de cerca de 15 mg foi colocada em um cadinho de platina e, como referência, foi usada a alumina (α Al₂O₃). O experimento teve início nas condições de temperatura ambiente (\approx 26 °C) e as amostras foram aquecidas até 600 °C, uma vez que não há perda de massa acima desta temperatura. O equipamento de TG foi calibrado em diferentes rampas de aquecimento de 2, 5, 10, 15 e 20 °C/min. Foram analisados os dados referentes à taxa de aquecimento de 10 °C/min e as demais rampas foram feitas com o objetivo de serem usadas para o estudo cinético de degradação da biomassa.

3.1.4 Dados cinéticos

Os dados cinéticos foram determinados através do tratamento dos dados obtidos por termogravimetria. Para os cálculos, foi utilizado o programa Specialty library, considerando a rampa de 10 °C/min.

3.1.5 Poder calorífico

O poder calorífico é a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa. Para estimar este parâmetro foram feitas duas análises para cada biomassa, empregando um calorímetro de combustão, modelo Parradiabatic Calorimeter 5131 de 50 Hz e 2 A, que é constituído por uma célula de alta pressão, denominada bomba calorimétrica (onde vai ocorrer a combustão), e um balde, com uma quantidade conhecida de água destilada, que vai absorver o calor liberado pela bomba calorimétrica durante a combustão. Um esquema do calorímetro de combustão é mostrado na Figura 3.2.

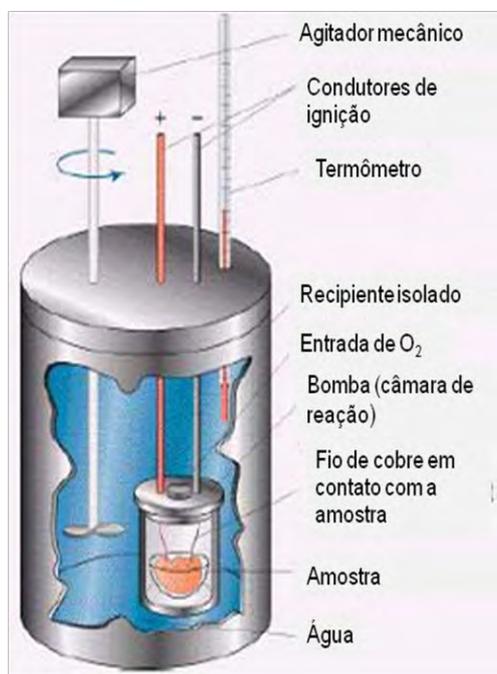


Figura 3.2 - Esquema de um calorímetro de combustão.
Fonte: Henríquez.

O calor total absorvido foi obtido do calor de combustão da amostra, corrigido pela quantidade de calor liberada na queima do fio de cobre. Primeiramente, o calorímetro foi calibrado, por meio da combustão de uma pastilha de aproximadamente 1 g de ácido benzóico. Após a preparação e pesagem da pastilha, foram cortados 10 cm, x_i , de fio de cobre e o mesmo foi conectado aos eletrodos da bomba, verificando que não havia nenhum dobramento no fio e que ele não estava em contato com ele mesmo em nenhum ponto, a fim de garantir a combustão completa da amostra. Em seguida, a pastilha de ácido benzóico foi colocada sobre o fio, assegurando-se de que o fio e a amostra estavam em contato, o que também é essencial para que ocorra a combustão completa da amostra.

Posteriormente, a bomba foi fechada, pressurizada com oxigênio até aproximadamente 25 atm e colocada dentro do balde. Em seguida foram conectados os fios de contato elétrico e o balde foi preenchido com 2L de água destilada. Após o fechamento do calorímetro, foi medida a temperatura inicial da água, T_i .

A amostra foi queimada e conseqüentemente o calor liberado ocasionou um aumento da temperatura da água. Assim que a temperatura estabilizou, o seu valor final foi anotado, T_f . Por fim, o calorímetro foi desligado, e foi possível verificar se a amostra colocada na bomba foi queimada e anotar o comprimento final do fio, x_f .

De posse desses dados, sabendo que ($\Delta T = T_f - T_i$) e ($\Delta x = x_f - x_i$), e conhecendo o valor do poder calorífico (H) do ácido benzóico e do fio de cobre (6318 cal/g e 2,3 cal/cm, respectivamente), foi possível calcular, a partir das equações 3.5 e 3.6, a capacidade calorífica do calorímetro.

$$C = \frac{H_{\text{ácido}} \cdot m + e}{\Delta T} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:

$$e = \Delta x \cdot H_{\text{fiodecobre}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

O mesmo procedimento foi realizado para duas amostras de cada biomassa estudada, casca de arroz e caroço de açaí, e de posse do valor da capacidade calorífica do calorímetro, e dos dados obtidos nos experimentos, foi possível determinar os poderes caloríficos superiores (PCS) das amostras, através da equação 3.7.

$$\text{PCS} = \frac{C \cdot \Delta T - e}{m} \quad (\text{Equação 3.7})$$

3.2 Reator e condições de gaseificação

O gaseificador utilizado neste trabalho foi do tipo *updraft* ou contracorrente de leito fixo. O sistema de gaseificação principal consiste em um reator e um sistema de condensação e retenção de condensáveis, conforme a Figura 3.3.

Os testes foram realizados em um reator termicamente isolado composto, basicamente de um cilindro de 400 mm de altura e 100 mm de diâmetro. Uma grelha de material metálico foi projetada para ser colocada na parte inferior do reator, sendo esta grelha a base de sustentação da coluna de biomassa que será alimentada pela parte superior do reator. Para manter a coluna reativa o mais homogênea possível, optou-se por agitar a biomassa pela parte superior do reator com uma vareta de metal. O sistema de alimentação do gaseificador foi manual com inserção de carga total, sendo a biomassa agitada de 5 em 5 min com o intuito de acomodar o leito sobre a grelha. Ar foi injetado pela parte

inferior do reator com uma vazão média de 29,88 NI/min. Um compressor (Schuz – Twister Bravo) foi utilizado para garantir a inserção de ar no reator. Finalizado o processo de gaseificação, as cinzas, acumuladas no fundo do reator, foram coletadas e analisadas em laboratório por análise elementar (CHNS e EDX/FRX) e quantificadas.

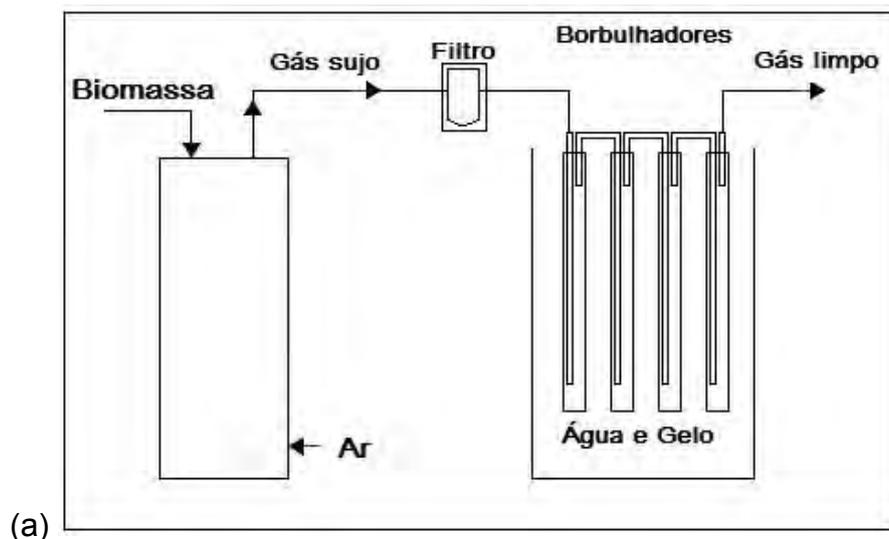


Figura 3.3 - (a) Esquema do sistema de gaseificação e (b) foto do gaseificador contracorrente com sistema de retenção e condensação.

Para confirmar o regime de gaseificação, os testes da chama e da reação entre o CO e o KMnO_4 foram realizados em cada um destes ensaios. No teste da chama, um isqueiro foi utilizado para gerar uma chama que ao se aproximar da saída de gás do gaseificador fica azul, detectando a presença de CO. Sabe-se que a coloração azul de uma chama comum, por exemplo, de uma vela, é devido à queima do monóxido de carbono (MATTSON et al., 1999). Já o outro teste realizado envolve a reação entre o CO do gás de síntese e o KMnO_4 , na qual o monóxido de carbono reduz soluções diluídas de KMnO_4 para produzir uma solução incolor de Mn^{+2} . No experimento, 60 ml de gás foram coletados e transferidos para um grande tubo de teste, fechado, contendo 3 ml de solução de KMnO_4 , de coloração violeta. Após reação com os gases de síntese, o manganês foi reduzido, ficando incolor (MATTSON et al., 1999).

3.3 Sistema de análise da perda de massa e geração de gás de síntese

Para se determinar a taxa com que a biomassa foi gaseificada e a geração de gás combustível, foi realizado um ensaio em laboratório no qual o reator ficou acoplado a um sensor de carga conectado a um computador. Este computador registrou a perda de massa ao longo da gaseificação no mesmo regime de trabalho descrito anteriormente.

3.4 Sistema de coleta do alcatrão

De acordo com o Relatório técnico para Amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborado por Good et al. (2005), o princípio de medição de alcatrão é baseado na amostragem descontínua do fluxo de gás contendo particulados e compostos orgânicos (alcatrão). Se for de interesse do estudo analisar a presença de particulados no gás de síntese, uma amostra isocinética faz-se necessária para garantir a mesma velocidade na sonda que no fluxo de gás a fim de permitir uma coleta uniforme do particulado. Entretanto, quando apenas alcatrão, e não particulados, deve ser amostrado e a

temperatura do gás em estudo na área de amostragem é superior a 350 °C, garantindo que o alcatrão encontra-se completamente na fase gasosa, amostragem não-isocinética é suficiente para a medição de alcatrão.

A amostragem do alcatrão nesse trabalho foi realizada com o auxílio de um Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA) ISOTEC TE-750, mostrado na Figura 3.4, sendo que algumas adaptações foram feitas no coletor visando seguir as orientações do relatório técnico e da especificação técnica para amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborada pelo Comitê Europeu de Padronização (“*Comité Européen de Normalisation – CEN*”). O equipamento consiste de uma sonda isocinética aquecida, um filtro de partículas aquecido, uma série de borbulhadores “impingers” e um equipamento para medida e controle de pressão e vazão.



Figura 3.4 - Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA) ISOTEC TE-750.

A sonda isocinética, Figura 3.5, é um dispositivo em aço inox com uma ponteira adequada para a captação de gases e particulados, ao ser introduzida no duto da chaminé. Foi usada inicialmente uma sonda para trabalho de 150 a 250 °C, porém, como era necessário trabalhar com uma temperatura superior, a sonda

foi substituída por uma sonda de cobre, menor (com menor perda de calor) e isolada por uma manta de fibra de vidro, que garantia a manutenção de uma temperatura superior a 350 °C.

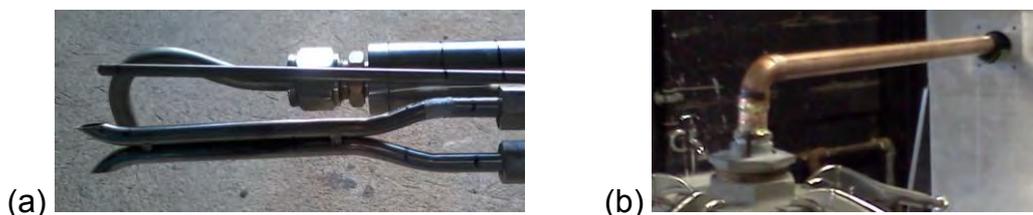


Figura 3.5 - (a) Extremidade da sonda original; (b) Sonda de cobre utilizada.

O filtro instalado no interior da caixa quente, Figura 3.6, sempre esteve a uma temperatura maior que 90 °C durante o período de amostragem. Uma temperatura menor comprometeria a amostragem, devendo ser necessário realizar outro ensaio. Isso, porque os gases não podem condensar nos filtros, possibilitando assim, a perda de materiais particulados. Portanto, não refletindo o que realmente acontece no interior do duto da chaminé.



Figura 3.6 - Caixa quente e filtro de partículas.

A caixa quente, aquecida a 150 °C, foi instalada imediatamente antes da caixa fria, onde foram instalados os borbulhadores. A sonda de metal quente e a vidraria do filtro devem ser conectadas cuidadosamente para garantir que não ocorram vazamentos. Os borbulhadores “*impingers*” devem ser devidamente

vedados com anel de borracha para impedir vazamentos e colocados na caixa fria, conforme mostra a Figura 3.6, com adição de gelo e sal. Segundo o Relatório técnico para amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborado por Good et al. (2005), a coleta de umidade e alcatrão deve ser realizada numa série de seis borbulhadores “*impingers*”, entretanto no presente trabalho foram suficientes apenas quatro.

O primeiro dos “*impingers*” permaneceu vazio e os dois seguintes foram preenchidos com solvente e o último, com sílica gel, para reter algum outro orgânico e umidade que tenha passado pelos primeiros recipientes. Foi utilizado como solvente isopropanol (VETEC P.A.), sendo adicionados 200 mL em cada borbulhador. A coleta de alcatrão ocorre tanto por condensação quanto por absorção em isopropanol. O gás da linha de *by-pass* e o amostrado foram jogados com segurança para a atmosfera. Todas as superfícies (incluindo metálicas) em contato com o gás foram lavadas com solvente. Os resíduos da lavagem foram combinados com a amostra coletada nos borbulhadores.

Após o equipamento ter sido todo montado e ligado na chave geral, foi verificado se não havia nenhum vazamento nos sistemas de borbulhadores e no tubo pitot. Em seguida, foram determinadas na caixa de comando as temperaturas da caixa quente e da sonda. Em seguida, procedeu-se a amostragem, com duração de 1 h, em cada ensaio.



Figura 3.7 - Borbulhadores “impingers”.

3.5 Análise do alcatrão

3.5.1 Análise gravimétrica

O alcatrão foi analisado por gravimetria e a metodologia de análise adotada segue a orientação para amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborada por van Paasen et al. (2002). Antes da análise o alcatrão coletado foi armazenado em vidro escuro, devidamente identificado, e refrigerado.

a) Procedimento de extração Soxhlet

O filtro foi transferido para o aparelho de Soxhlet, Figura 3.7, sendo mantido na posição vertical para evitar a perda de partículas. Para evitar a polimerização de alcatrão este procedimento foi realizado imediatamente após o término da amostragem, quando o filtro ainda estava quente. Foram adicionados 300 mL de isopropanol no aparelho de Soxhlet. O alcatrão era extraído do filtro até que o isopropanol ficasse límpido.



Figura 3.8 - Extrator Soxhlet.

b) Determinação da massa gravimétrica de alcatrão

A solução de isopropanol obtida a partir do procedimento de extração do filtro foi agrupada com a solução de isopropanol coletada dos borbulhadores. A massa gravimétrica de alcatrão foi determinada pesando-se a amostra coletada após destilação e evaporação de solventes. O procedimento recomendado para a evaporação da solução alcatrão/isopropanol foi realizado em um rotavapor, mostrado na Figura 3.8.



Figura 3.9 - Rotavapor.

3.5.2 Análise cromatográfica (CG/MS)

Uma amostra de alcatrão proveniente da gaseificação do caroço de açaí diluído em isopropanol foi analisada no cromatógrafo GCMS-QP2010 Plus (Gas Chromatograph; Mass Spectrometer) Shimadzu acoplado ao GC-2010 (Gas Chromatograph) Shimadzu para determinação das cadeias orgânicas presentes no alcatrão.

3.6 Degradação catalítica do alcatrão

Para o estudo de degradação catalítica, foi utilizado alcatrão coletado durante a gaseificação de caroço de açaí. Além da análise cromatográfica, esse alcatrão foi caracterizado também por análise termogravimétrica, FTIR, CHNS e EDX/FRX. Como catalisadores, foram testados os CeO_2 , CuO e NiO , dentre outros óxidos comerciais que não obtiveram um resultado satisfatório. Em seguida, um catalisador bastante utilizado no processo de degradação do alcatrão, a dolomita, foi utilizada pura e modificada com estes óxidos.

3.6.1 Análise do alcatrão

3.6.1.1 Análise termogravimétrica

Foi feita a análise termogravimétrica (TG/DTG) do alcatrão produzido durante a gaseificação de caroço de açaí com o equipamento 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999 %) como gás de purga (100 mL/min). As análises foram realizadas da temperatura ambiente (~25 °C) até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de amostras de alcatrão puro, antes dos testes catalíticos, e em contato com os óxidos CeO₂, ZrO₂, V₂O₅ e NiO, com hidrotalcita, com dolomita pura, modificada com ferro, ou ela adicionada de Fe, Ce ou Cu, sendo todos catalisadores utilizados na proporção em massa de 10:1 (alcatrão:catalisador).

3.6.1.2 Análise Elementar CHNS/EDX/FRX

Foi realizada análise elementar do alcatrão, com o auxílio dos mesmos equipamentos e métodos utilizados na análise elementar das biomassas.

3.6.1.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho (FTIR) foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se uma pastilha na proporção 1 parte de catalisador para 120 partes de KBr no equipamento Nicolet 6700 com resolução de 4 cm⁻¹, 128 aquisições.

3.6.2 Preparação e análise dos catalisadores

3.6.2.1 Preparação

Todos os catalisadores foram preparados seguindo o mesmo procedimento. Inicialmente, a dolomita comercial foi calcinada a 900 °C por 4 h (dol) em forno mufla (EDG, MODEL 3P-S). Posteriormente, foram adicionados 5% (M/M) de Fe₂O₃ utilizando como precursor o Fe(NO₃)₃, Merk; 99%, por meio de

impregnação aquosa até secura completa, seguido de calcinação a 900°C (dolmod). Logo em seguida, foram adicionados à dolmod 10% (M/M) de CuO, por meio de impregnação aquosa, utilizando como precursor CuNO₃, Vetec, 99% (dolmodCuO); em outra amostra de dolmod, foi adicionado 10% de NiO (M/M), por meio de impregnação aquosa, utilizando como precursor NiNO₃, Sigma-Aldrich, 99% (dolmodNiO); numa terceira amostra de dolmod 10% de CeO₂, BDH, 99% (M/M), foi adicionado por meio de impregnação aquosa, utilizando como precursor Ce(NO₃)₃, BDH, 99% (dolmodCeO₂). Após as impregnações, todas as amostras foram novamente calcinadas a 900 °C por 4 h.

3.6.2.2 Análise elementar CHNS/EDX/FRX

Para comprovar que os procedimentos de impregnação e calcinação dos catalisadores foram eficientes e para obter a composição dos mesmos, foi realizada análise elementar dos catalisadores, seguindo os mesmos métodos e utilizando os mesmos equipamentos das análises elementares das biomassas e do alcatrão.

3.6.2.3 Difração de raios - X (DRX)

A fim de confirmar a identidade das amostras de catalisadores, difração de raios-X (DRX) foi obtida a 2°/min com um difratômetro da Rigaku, modelo D/MAX-2A/C com radiação CuK α a 40 kV e 20 mA de 2 a 50° graus. Para a manipulação dos difratogramas foi utilizado o programa Origin (Microcal, versão 5.0).

3.6.2.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A fim de confirmar a identidade das amostras de catalisadores, foram obtidos também os espectros no infravermelho (FTIR) à temperatura ambiente, utilizando-se uma pastilha na proporção de 1 parte de catalisador para 120

partes de KBr no equipamento Nicolet 6700 com resolução de 4 cm^{-1} , 128 aquisições.

3.6.2.5 Análise de volume de poro, área superficial e diâmetro de poros dos catalisadores

As análises texturais dos catalisadores foram realizadas com o auxílio do equipamento Micromeritics ASAP 2020.

As medidas de adsorção do N_2 foram feitas a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras foram pré-tratadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, sendo a temperatura diminuída para $100\text{ }^\circ\text{C}$ a vácuo de 10^{-5} Torr. A área superficial foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de P/P_0 de 0,01 a 0,20, e o volume de poro total e o diâmetro de poro foram determinados de acordo com a isoterma de dessorção de N_2 usando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da biomassa

4.1.1 Análise elementar e imediata

Os teores médios de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, obtidos a partir da análise imediata de amostras em duplicata das biomassas, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das biomassas.

	ω_{bu} (%)	T_v (%)	T_{cinzas} (%)	T_{cf} (%)
Caroço de açaí	14,72	85,38	0,20	14,42
Casca de arroz	9,48	79,64	15,15	5,21

O alto teor de umidade normalmente encontrado em combustíveis oriundos de biomassa pode causar problemas de ignição e combustão que influenciam o comportamento da pirólise da biomassa (o primeiro passo dos processos de gaseificação e combustão) e afeta as propriedades físicas e a qualidade dos produtos. O teor de voláteis de 80 a 90% em peso é pelo menos duas vezes maior quando comparado ao percentual de voláteis de carvões (Demirbas; Demirbas, 2004; Demirbas, 2001).

O teor de matéria volátil determina a facilidade de ignição e queima dos sólidos e, conseqüentemente, determina a estabilidade da chama durante a combustão. Quanto maior for o teor de matéria volátil maior a velocidade de queima e menor a estabilidade da chama. No entanto, a velocidade de desvolatilização também pode estar relacionada com a estrutura física e a composição das partículas de biomassa.

Quando se determina o teor de materiais voláteis de uma biomassa, parte do carbono presente em sua estrutura se desprende e é liberado junto com os gases de combustão, participando como elemento formador das moléculas de CO, CO₂ e de hidrocarbonetos de baixo peso molecular. A outra parte de carbono que é responsável pela formação da massa amorfa, permanece fixa, e por isso o carbono ali presente recebe o nome de carbono fixo (Nagaishi, 2007). Este carbono fixo, ou “*char*”, não será consumido durante o processo de gaseificação e está na forma de compostos inorgânicos.

Os teores de voláteis e cinzas da casca de arroz estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (KIRUBAKARAN et al., 2009; ALAUDDIN et al., 2010; WILSON et al., 2011; NAGAISHI, 2007; NOGUEIRA, 2007), que variam entre 59 e 82% e 0,8 e 15%, respectivamente. O teor de carbono fixo encontrado é inferior àquele encontrado pelos autores citados anteriormente, que varia entre 13 e 18%. O teor de umidade é próximo ao encontrado por Wilson et al (2011). Os teores de voláteis e cinzas observados para o caroço de açaí são semelhantes aos apresentados por Nagaishi (2007) e Nogueira (2007). Entretanto, o teor de cinzas é até 86% superior aos obtidos por esses autores.

Os resultados da análise elementar do caroço de açaí e da casca de arroz estão apresentados na Tabela 4.2. De acordo com a literatura (KIRUBAKARAN et al., 2009; ALAUDDIN et al., 2010; WILSON et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2011; NOGUEIRA, 2007), as frações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio na casca de arroz podem variar de 35 a 46%, 4 a 6%, 0,3 a 0,8% e 32 a 48%, respectivamente. Dessa forma, com exceção da fração de nitrogênio (0,16%), que está abaixo dos valores apresentados na literatura citada, as frações encontradas estão de acordo com os autores. As frações de C, O, H e N encontradas para o caroço de açaí estão de acordo com o encontrado por Nogueira (2007).

Pode-se notar que o caroço de açaí apresenta um elevado teor de carbono, superior ao da casca de arroz, e isso indica, segundo Sánchez (2010), um alto poder calorífico do caroço de açaí. Pode-se destacar a concentração de nitrogênio, especialmente na amostra de caroço de açaí (0,9 % em peso), o que pode exigir medidas para controlar a emissão de poluentes derivados de nitrogênio durante a conversão termoquímica. Os outros elementos mostrados na tabela, em sua maioria, irão compor as cinzas, uma vez que a 850 °C eles não se decompõem.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da análise da composição química das cinzas provenientes do caroço de açaí e casca de arroz. As cinzas do caroço de açaí podem ser utilizadas para adubação, pois agem como um agente melhorador das características químicas do solo e como fonte de nutrientes para as plantas fornecendo, principalmente, P, K, Ca e Mg. As fontes mais prováveis desses nutrientes devem estar diretamente ligadas às formas minerais prontamente solúveis contidas nas cinzas (GONÇALVES; MORO, 1995). O uso desta cinza como fertilizante de um solo favorece o crescimento das plantas, pois esta proporciona absorções maiores de K e Ca, em maior quantidade, que são nutrientes que mostram grande efeito sinérgico sobre a absorção de nutrientes contidos nas cinzas em pequena quantidade (LOPES et al., 2005).

Foi observado um alto teor de Si nas cinzas da casca de arroz, como já encontrado por Kirubakaran et al. (2009). Teores significativos de K, Ca e Al também foram observados e estão de acordo com o apresentado por Della et al. (2001). Isto implica que a cinza da casca de arroz pode ser usada para diversos fins como, por exemplo, para a confecção de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários em geral, além de torna-la uma fonte natural e renovável de sílica (DELLA et al., 2001). Tem-se que a sílica contida nas cinzas é predominantemente amorfa, ou seja, reativa.

Portanto, a reposição de biomassa durante a gaseificação de casca de arroz deve ocorrer em um menor intervalo de tempo (DELLA et al., 2001).

Tabela 4.2 - Análises de CHN e EDX das biomassas (% em massa, base seca).

	Caroço de açaí	Casca de arroz
C	51,43	36,66
O*	36,49	43,69
H	5,64	4,75
N	0,90	0,16
K ₂ O	1,87	0,88
SiO ₂	1,33	5,55
SO ₃	0,92	0,39
P ₂ O ₅	0,69	-
MgO	0,34	-
CaO	0,29	0,62
MnO	0,07	0,26
Fe ₂ O ₃	0,03	0,03
CuO	0,01	0,01
ZnO	-	0,01
Al ₂ O ₃	-	0,68

*Valor calculado a partir dos dados de CHN e termogravimetria (TG).

Tabela 4.3 - Análise de CHN e EDX das cinzas da biomassa (% em massa, base seca).

	Caroço de açaí	Casca de arroz
K ₂ O	41,03	1,81
P ₂ O ₅	19,89	0,74
CaO	16,26	1,05
MgO	7,41	0,47
SO ₃	6,28	0,37
MnO	3,71	0,27
Fe ₂ O ₃	2,82	0,05
C	1,42	0,34
H	0,45	0,01
CuO	0,44	0,01
ZnO	0,28	0,01
N	-	0,02
SiO ₂	-	92,90
Al ₂ O ₃	-	1,94

4.1.2 Análises termogravimétricas

A perda de massa do caroço de açaí in natura foi de 98,58% e ocorreu em temperaturas menores que 522° C em ar sintético (Figura 4.1). Nesta gama de temperaturas, além da liberação de CO₂ ocorreram outros fenômenos, como a perda de matéria orgânica volátil e umidade. Primeiro, a liberação de água ocorre em até 113 °C, o que corresponde a uma perda de 12,81% para o açaí

in natura. Na análise imediata de umidade, o valor encontrado foi de 14,72%. Em seguida, duas perdas sucessivas de massa ocorrem entre 113 - 345 °C, associada à perda de matéria orgânica volátil leve e combustão da biomassa, a qual corresponde a uma perda de 41,75% e outra de 345 a 521 °C, associada à perda de matéria orgânica volátil pesada e combustão da biomassa, que corresponde a perda de 44,02%. A partir desta temperatura a perda de massa é muito pequena, correspondendo a uma perda de 99,94% a uma temperatura de 1000 °C. Estes valores estão de acordo com as análises imediatas realizadas de teor de voláteis, o que corresponde a 85,38%. O teor de voláteis pelo TG foi de 85,77%. O que resta de resíduos ao final do processo corresponde a 0,28 % o que está de acordo com o teor de cinzas determinado por análises imediatas, cujo valor foi de 0,20%.

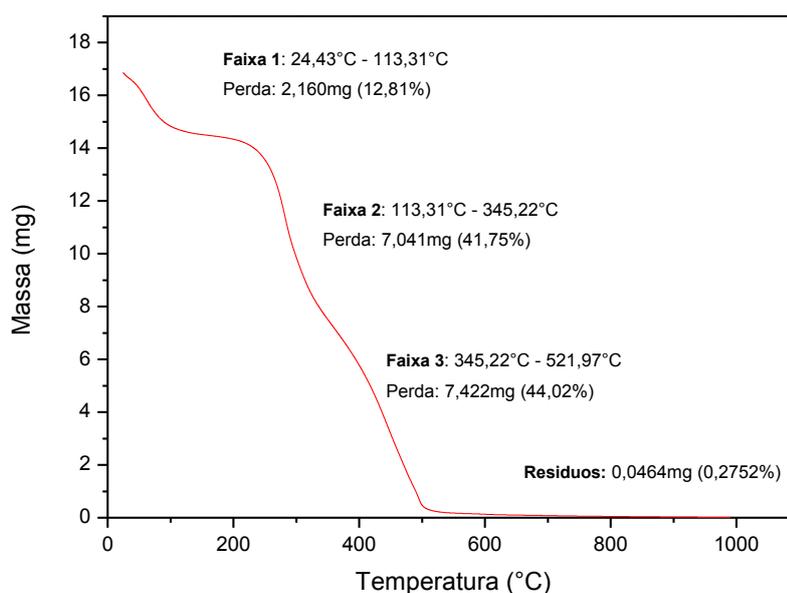


Figura 4.1 - Curva de TG para o caroço de açaí em ar sintético.

Na Figura 4.2 pode-se visualizar a curva DTG, que retrata as temperaturas onde ocorreram as máximas taxas de variação da massa da amostra durante o experimento, sendo elas iguais a 62 °C, 282 °C e 445 °C, respectivamente,

para as três faixas de perda de massa durante a realização da análise termogravimétrica.

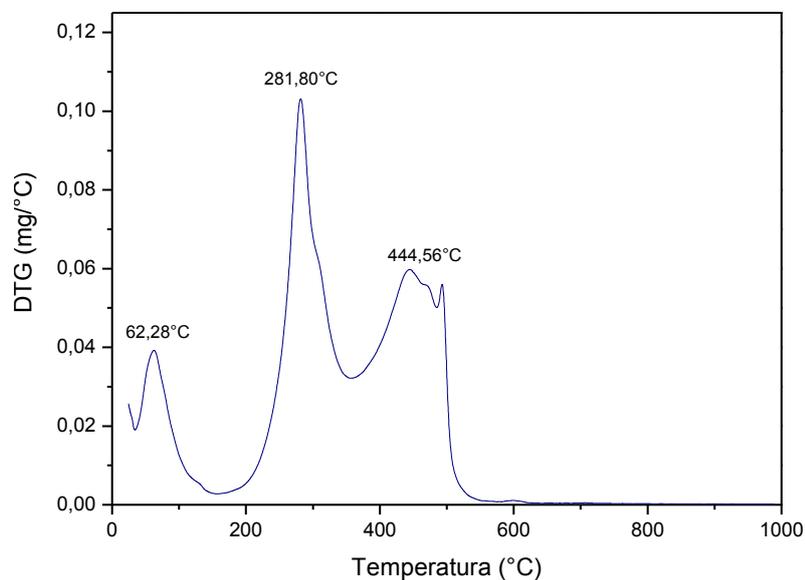


Figura 4.2 - Curva de DTG para o caroço de açaí em ar sintético.

A Figura 4.3 mostra um vale endotérmico encontrado em 65 °C (ebulição de compostos orgânicos de baixo peso molecular e água). Logo em seguida, três picos exotérmicos foram observados em 319 °C, 446 °C e 493 °C relacionados à combustão da matéria orgânica de cadeias mais pesadas.

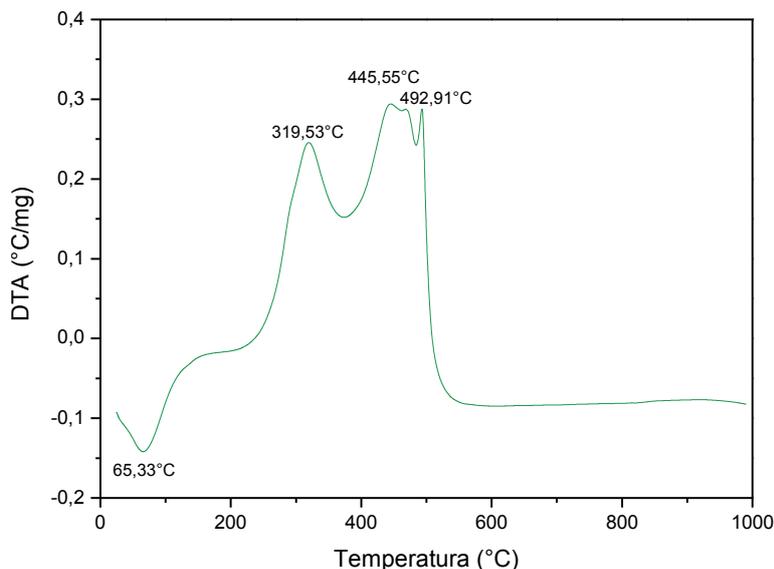


Figura 4.3 - Curva de DTA para o caroço de açai em ar sintético.

A casca de arroz também foi analisada por termogravimetria, apresentando uma perda de massa de 83,97% a temperaturas menores que 520 °C em ar sintético, como pode ser visto na Figura 4.4. A secagem ocorreu em até 102 °C, o que corresponde a uma perda de 8,99% para a casca de arroz in natura, valor próximo ao obtido por análise imediata de umidade, 9,48%. Em seguida, duas faixas de perda de massa ocorrem entre 102 a 324 °C e 324 a 519 °C. Como já foi dito na análise termogravimétrica do caroço de açai, essas perdas correspondem à liberação de matéria orgânica volátil, pirólise das grandes cadeias que constituem a biomassa e combustão da mesma, e foram responsáveis por uma perda de 33,42% e outra de 41,56% de massa em relação à casca de arroz in natura. Estes valores estão de acordo com as análises imediatas realizadas de teor de voláteis, o que corresponde a 79,64%. A partir desta temperatura a perda de massa é muito pequena, correspondendo a uma perda de 1,28% até uma temperatura de 1000 °C. O que resta de resíduos ao final do processo corresponde a 14,75% o que está de acordo com o teor de cinzas determinado por análises imediatas, cujo valor foi de 15,15%.

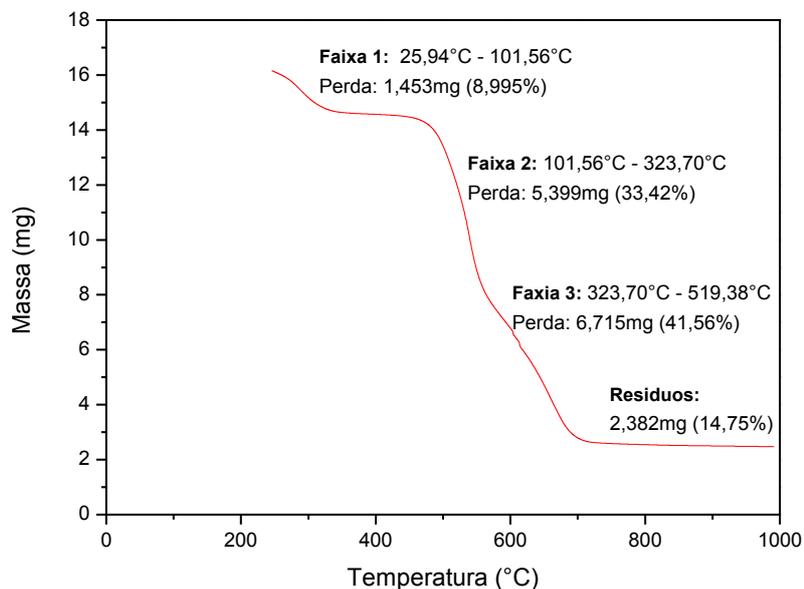


Figura 4.4 - Curva de TG para a casca de arroz em ar sintético.

De acordo com a curva DTG, Figura 4.5, as temperaturas onde ocorreram as taxas máximas de variação da massa da amostra de casca de arroz foram 62 °C, 317 °C e 424 °C, respectivamente, para as três faixas de perda de massa durante a realização da análise termogravimétrica.

A figura 4.6 mostra um pico endotérmico encontrado em 65 °C, relativo à ebulição de compostos orgânicos de baixo peso molecular e água e, em seguida, dois picos exotérmicos em 326 °C e 439 °C, relacionados à combustão da matéria orgânica de cadeias mais pesadas.

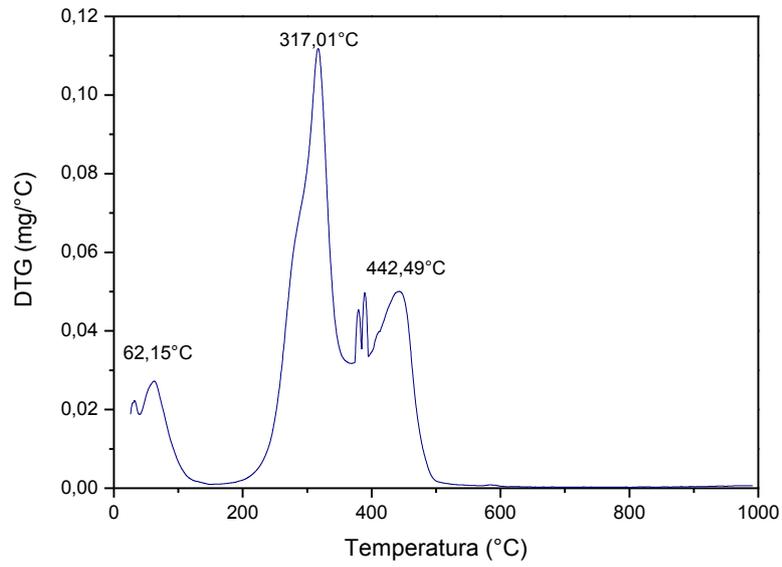


Figura 4.5 - Curva de DTG para a casca de arroz em ar sintético.

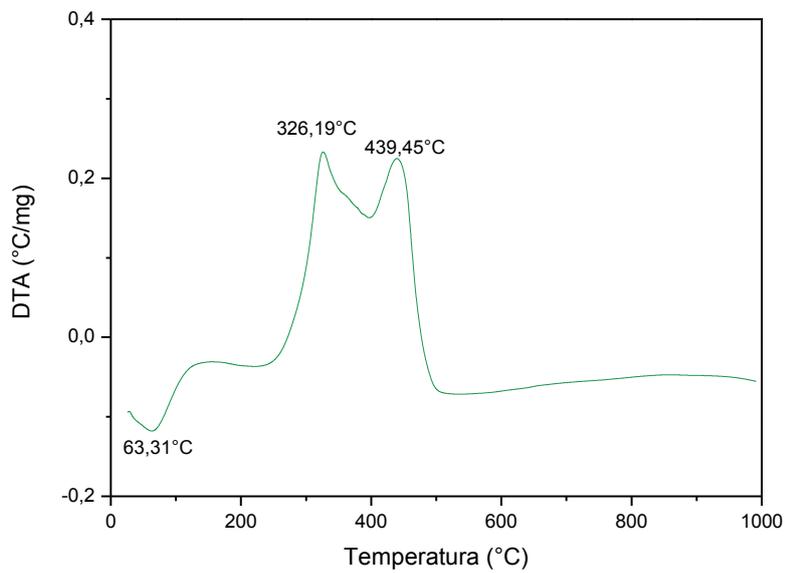


Figura 4.6 - Curva de DTA para a casca de arroz em ar sintético.

4.1.3 Dados cinéticos

A cinética das reações envolvidas no processo de gaseificação do caroço de açaí e da casca de arroz foi determinada pela aplicação da equação de Arrhenius correspondentes às informações obtidas da degradação da massa em ar sintético. (YU et al., 2011). Na Tabela 4.4 se encontram os parâmetros cinéticos para o caroço do açaí nos três estágios da sua decomposição, um ocorrendo a 62 °C, outro a 282 °C e o último a 445 °C.

Tabela 4.4 - Parâmetros cinéticos para o caroço de açaí, em ar sintético.

T (°C)	Perda de Massa (%)	Ea (kJ/mol)	Ln A (1/min)	LnK (1/min)
62	6,5	112,9	16,44	16,3996636
282	32,1	356,5	33,58	33,5026779
445	78,1	147,5	10,65	10,6251592

Foram identificados também três eventos térmicos durante a decomposição da casca de arroz em ar sintético. Na Tabela 4.5 se encontram os parâmetros cinéticos para a casca de arroz para os três picos de perda de massa, sendo eles 62 °C, 317 °C e 442 °C.

Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos para a casca de arroz, em ar sintético.

T (°C)	Perda de Massa (%)	Ea (kJ/mol)	Ln A (1/min)	LnK (1/min)
62	5,34	10,9	-0,39	-0,3938866
317	38,96	225,8	20,11	20,0640922
442	77,61	207,4	15,96	15,9254343

4.1.4 Poder calorífico

O poder calorífico é a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa. Para estimar este parâmetro foram feitas três análises

para as biomassas estudadas, empregando a bomba calorimétrica. Os valores do poder calorífico superior podem ser observados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Poder calorífico superior médio das biomassas.

Poder Calorífico	PCS (MJ/kg)
Caroço de açaí	18,141
Casca de arroz	12,044

O valor médio para o poder calorífico superior do caroço de açaí encontrado neste trabalho, 18,141 MJ/kg ou 4335,80 kcal/kg, está de acordo com o apresentado por Reis et al. (2002). O valor encontrado é alto quando comparado com o obtido para a casca de arroz. Entretanto, Della et al. (2001) apresentaram um valor de 16 MJ/kg para a casca de arroz. Essa discordância de valores entre o poder calorífico obtido experimentalmente e o apresentado na literatura pode estar relacionado ao fato de não ter sido possível produzir pastilhas de casca de arroz para os testes, devido à sua textura. Dessa forma, a massa de biomassa colocada na bandeja da bomba calorimétrica pode não ter sofrido combustão completa, porque parte da amostra não estava em contato com o fio de cobre.

4.2 Análise da perda de massa e geração de gás de síntese no gaseificador

Nesta etapa verificou-se uma perda de massa do conjunto a uma taxa média de, aproximadamente, 17,56 g/min para as três bateladas de caroço de açaí. Neste ensaio, em cada batelada foi colocada uma amostra de 300 g de caroço de açaí e esta foi deixada dentro do reator até que não se verificassem variações na massa do conjunto. O tempo médio de cada ensaio foi de 14 min. Este experimento funciona da mesma forma que uma análise

termogravimétrica realizada em laboratório e os resultados das três bateladas podem ser vistos na Figura 4.7.

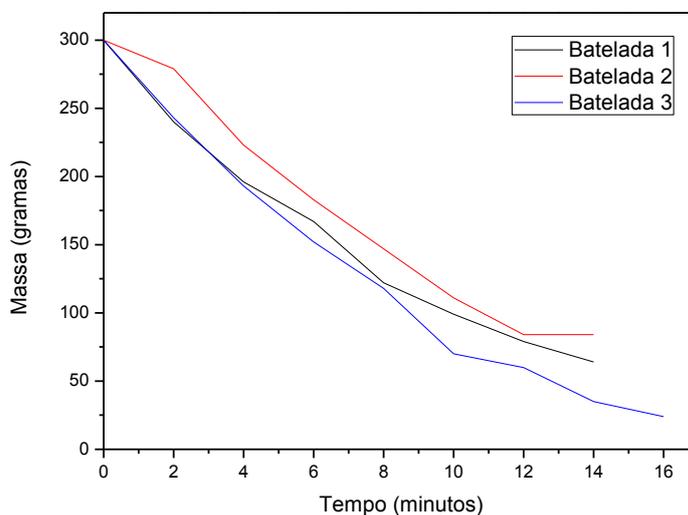


Figura 4.7 - Gráfico da perda de massa durante gaseificação do caroço de açaí.

A taxa média de perda de massa de 17,56 g/min representa o que foi gerado de gás durante a gaseificação de cada porção de 300 g de caroço de açaí. Isto corresponde a aproximadamente 81,67% de conversão desta biomassa em gás de síntese.

O mesmo ensaio foi realizado durante operação do sistema com casca de arroz. Duas bateladas de 100 g de casca de arroz foram gaseificadas para a análise de perda de massa durante a gaseificação. Pode-se notar que a reposição de biomassa durante a gaseificação de casca de arroz ocorreu em um menor intervalo de tempo, como já previsto nas análises termogravimétricas e de cinzas da biomassa. Cada ensaio durou cerca de 5 min e a taxa de conversão média da casca de arroz em gás de síntese foi de 94% ou 18,8 g/min (Figura 4.8).

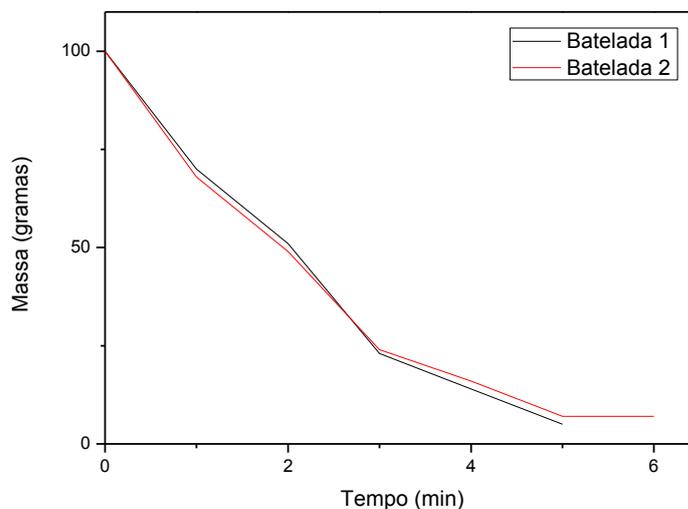


Figura 4.8 - Gráfico da perda de massa durante gaseificação da casca de arroz.

4.3 Resíduos da gaseificação

4.3.1 Cinzas

Através da análise das cinzas provenientes da gaseificação do caroço de açaí, pode-se observar que as mesmas podem ser utilizadas para adubação, pois agem como um agente melhorador das características químicas do solo e como fonte de nutrientes para as plantas fornecendo, principalmente, P, K, Ca e Mg, como já observado na seção 4.1.1. A concentração destes elementos nas cinzas pode ser visualizada na Tabela 4.7. As fontes mais prováveis desses nutrientes devem estar diretamente ligadas às formas minerais prontamente solúveis contidas nas cinzas (GONÇALVES; MORO, 1995). As cinzas do caroço de açaí contém um teor elevado de carbono, por isso, podem ser reutilizadas para posteriores processos de geração de energia, como por exemplo, para iniciar um novo processo de gaseificação de caroço de açaí usando-se o carvão dessa mesma biomassa.

Tabela 4.7 - Análise por CHN e EDX (% em peso, base seca) das cinzas de gaseificação.

	Caroço de açaí	Casca de arroz
C	67,87	40,58
O	26,48	42,78
H	3,32	1,34
N	2,05	0,53
K ₂ O	0,14	0,35
SiO ₂	0,05	13,77
P ₂ O ₅	0,03	0,04
SO ₃	0,03	0,04
CaO	0,02	0,17
MgO	0,01	-
MnO	0,01	0,04
Fe ₂ O ₃	-	0,03
Al ₂ O ₃	-	0,33

4.3.2 Alcatrão

4.3.2.1 Análise gravimétrica

Após realizar a evaporação do solvente, a quantidade de alcatrão encontrada foi de 183,34 g para uma quantidade de 949,94 g de caroço de açaí gaseificado o que corresponde a 19,3 % da massa de gás gerada, sendo que a taxa de conversão da biomassa em gás de síntese foi de 81,67%. Os valores para o teor de alcatrão no gás encontrados na literatura variam entre 10 a 20%

(RIBEIRO, 2007; ALVES, 2010). Este ensaio durou 1 h e 15 min, em condições normais de temperatura e pressão. O mesmo procedimento para a gaseificação de casca de arroz resultou em 12,15 g para uma quantidade de 100 g de biomassa gaseificada o que corresponde a 12,92% da massa de gás gerada (Lembrando que a taxa de conversão da biomassa em gás de síntese foi de 94%). O procedimento de coleta de alcatrão durou 1 h, em condições normais de temperatura e pressão.

4.3.2.2 Análise cromatográfica (CG/MS)

A análise em CG/MS do alcatrão da gaseificação do caroço de açaí, Figura 4.9, permitiu identificar, através dos picos, os compostos contidos no alcatrão, e a partir da Tabela 4.8, os mesmos foram classificados conforme Tabela 2.1.

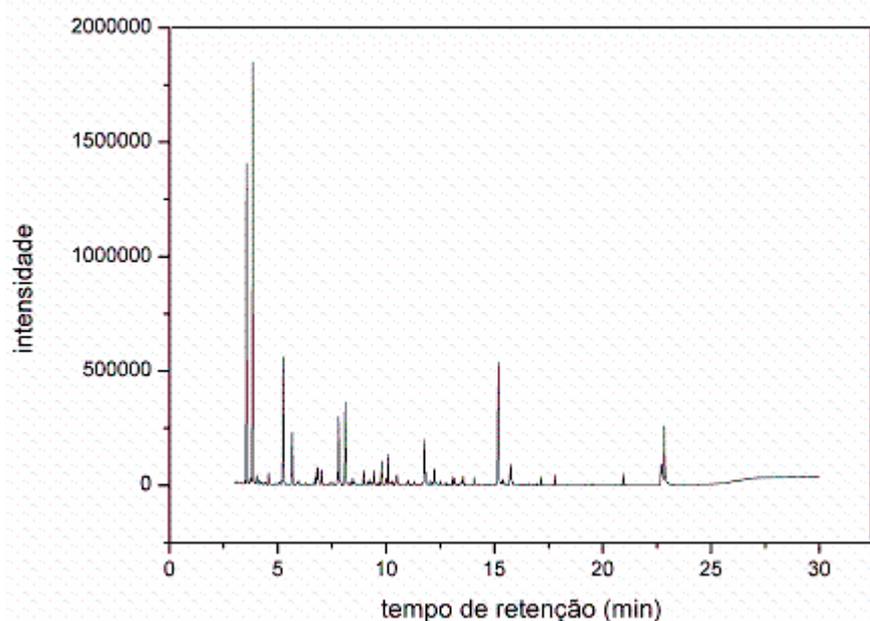
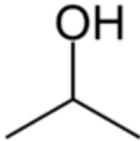
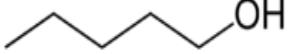
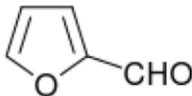
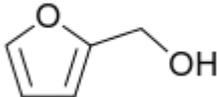
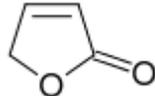
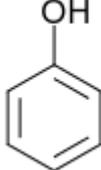
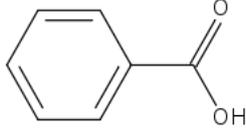


Figura 4.9 - CG/MS do alcatrão da gaseificação do caroço de açaí.

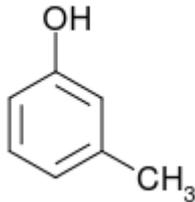
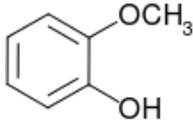
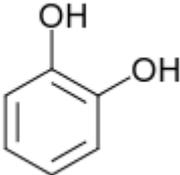
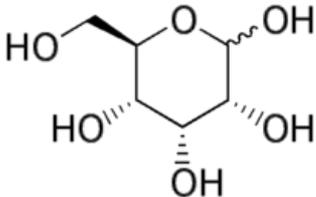
A tabela 4.8 mostra a classe de cada composto, relacionado ao pico mostrado pelo equipamento de CG/MS, tal como a fórmula molecular e a fórmula estrutural de cada composto orgânico.

Tabela 4.8 - Análise dos dados obtidos por CG/MS do alcatrão da gaseificação do caroço de açai.

Pico	Composto	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Classe
1°	Isopropanol	C_3H_8O		-
2°	Pentanol	$C_5H_{11}OH$		2
3°	Furfural (furan-2-carboxialdeído)	$C_5H_4O_2$		2
4°	Furano metanol	$C_5H_6O_2$		2
5°	Furanona	$C_4H_4O_2$		2
6°	Fenol	C_6H_5OH		2
7°	Ácido benzoico	$C_6H_5C(O)OH$		2

Continua

Tabela 4.8 - Conclusão.

8°	3 metil-fenol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$		2
9°	2 – metoxifenol	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$		2
10°	1,2 benzodiol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$		2
11°	d-allose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$		2

O primeiro pico foi identificado como isopropanol, o solvente utilizado para a retenção do alcatrão. Os demais picos foram identificados como alguns compostos classificados como da 2ª classe, ou seja, todo o alcatrão gerado durante a gaseificação do caroço de açaí condensado no sistema é heterocíclico aromático altamente solúvel em água.

Uma composição bem semelhante foi encontrada a partir da análise cromatográfica do alcatrão gerado na gaseificação da casca de arroz, Figura

4.10, uma vez que todos os constituintes do alcatrão também correspondem à 2ª classe, conforme mostrado na Tabela 4.9.

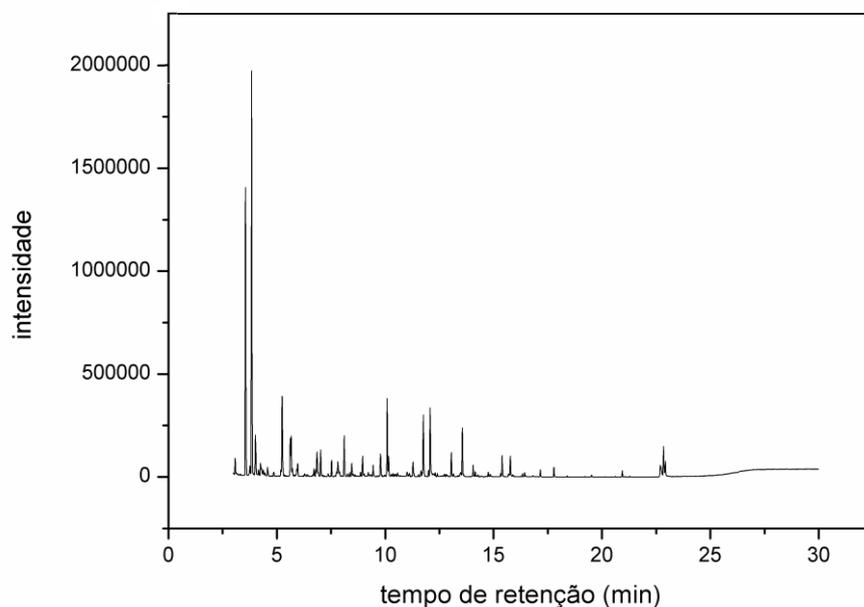


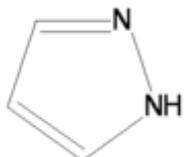
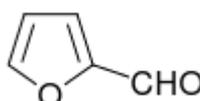
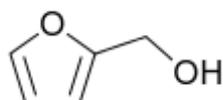
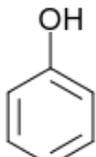
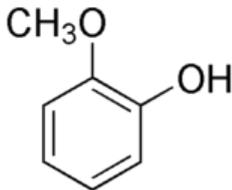
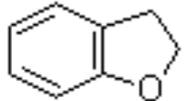
Figura 4.10 - CG/MS do alcatrão da gaseificação de casca de arroz.

Tabela 4.9 - Análise dos dados obtidos por CG/MS do alcatrão de casca de arroz.

Pico	Composto	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Classe
1°	Isopropanol	C_3H_8O		-
2°	Metil isobutil carbinol	$C_6H_{14}O$		2

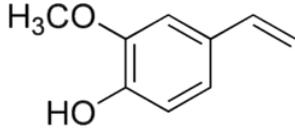
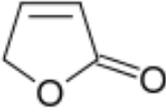
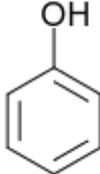
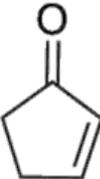
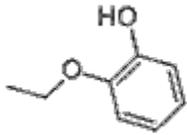
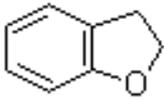
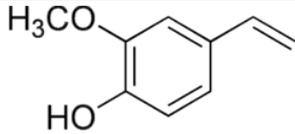
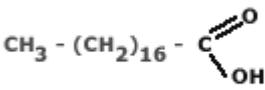
Continua

Tabela 4.9 - Continuação

3°	Benzeno	C_6H_6		-
4°	n-pentanal	$C_5H_{10}O$		2
5°	Pirazole	$C_3H_4N_2$		2
6°	Furfural (furan-2-carboxialdeido)	$C_5H_4O_2$		2
7°	Furano metanol	$C_5H_6O_2$		2
8°	Fenol;	C_6H_5OH		2
	Guaiacol;	$C_7H_8O_2$		2
	2,3-Dihidro-Benzofurool	C_8H_8O		2

Continua

Tabela 4.9 - Conclusão.

9°	2-metoxi-4-vinilfenol	$C_9H_{10}O_2$		2
10°	Furanona	$C_4H_4O_2$		2
11°	5- metil – furfural	$C_6H_6O_2$		2
12°	Fenol	C_6H_5OH		2
13°	2-ciclopenten-1-one	C_5H_6O		2
14°	2 – etoxifenol	$C_8H_{10}O_2$		2
15°	2,3 – dihidro-benzofurano	C_8H_8O		2
16°	2-metoxi-4-vinilfenol	$C_9H_{10}O_2$		2
17°	Ácido Octadecanóico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$		2

4.3.3 Degradação catalítica do alcatrão

4.3.3.1 Análise do alcatrão

a) Análise termogravimétrica

A perda de massa do alcatrão gerado durante a gaseificação do caroço de açaí, Figura 4.11, foi de aproximadamente 99,9 % e ocorreu em temperaturas menores que 584 °C em ar sintético. Nesta análise, perceberam-se três perdas sucessivas de massa que corresponderam ao processo de craqueamento do alcatrão analisado. Primeiramente de 41 °C até 165 °C tem-se uma faixa correspondente a uma perda de 3,9 % de água e voláteis de baixo peso molecular. Depois, outra faixa de 165 - 372 °C, que corresponde a uma perda de 44 % de material orgânico de médio peso molecular, e finalmente uma perda de 52 % a uma faixa entre 372 - 562 °C de material orgânico de maior peso molecular. Já a curva pontilhada, DTG, retrata as temperaturas que representam as máximas taxas de variação da massa da amostra durante o experimento, sendo elas iguais a 102 °C, 280 °C e 562 °C, respectivamente, para as três faixas de perda de massa durante a realização da análise termogravimétrica.

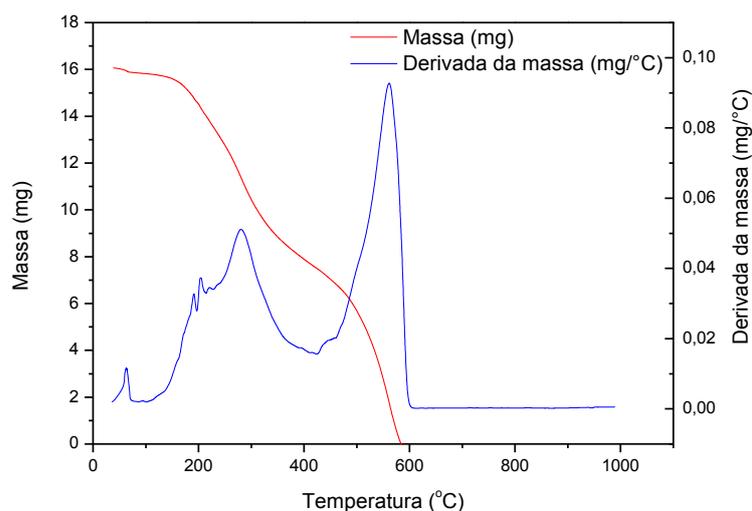


Figura 4.11 - Curva de TG e DTG para o alcatrão do açaí em ar sintético.

b) Análise Elementar (CHN e EDX)

A tabela 4.10 apresenta os resultados da análise elementar do alcatrão proveniente da gaseificação do caroço de açaí. Tendo ele uma grande parcela de carbono em sua composição, podemos afirmar que este poluente ainda possui um grande potencial energético. Devido à sua rápida condensação, o que pode causar danos a equipamentos mecânicos, sua utilização como fonte de energia é prejudicada, porém, se o intuito do gaseificador for gerar energia para um sistema que trabalhe em temperaturas elevadas (acima de 562 °C) nas quais o alcatrão ainda não foi condensado, conforme mostrado na análise termogravimétrica, como caldeiras, por exemplo, esse composto indesejado se torna um benefício aumentando o rendimento energético do sistema.

Tabela 4.10 - Análise de CHN e EDX do alcatrão proveniente da gaseificação do caroço de açaí (% em massa).

	Teor no alcatrão (%)
C	58,78
H	6,17
N	3,81
O	31,20
SO ₃	0,02

c) Análise em infravermelho

Na Figura 4.12, observa-se o espectro de infravermelho do alcatrão. Na tabela 4.11, é possível observar as absorções observadas com seus respectivos grupos funcionais. Sendo assim, os compostos identificados pelo CG/MS também podem ser identificados pelas ligações existentes.

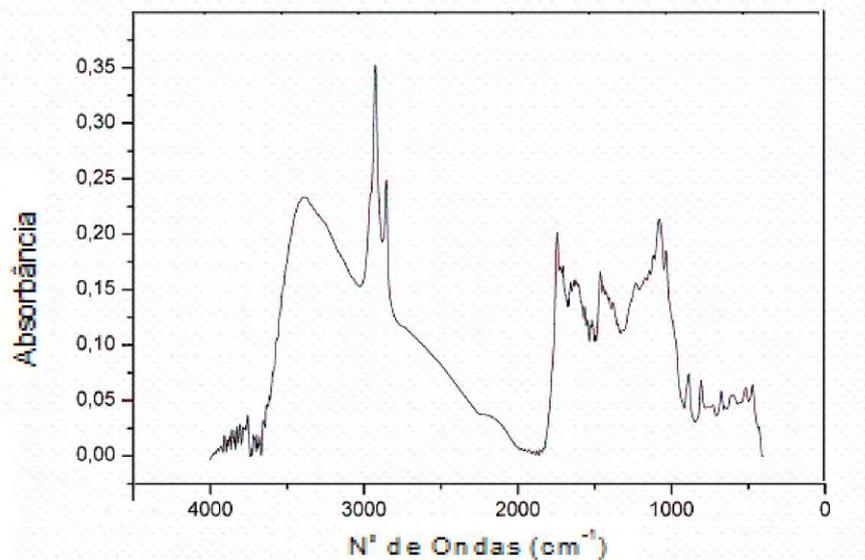


Figura 4.12 - Análise em Infravermelho (FTIR) do alcatrão.

Tabela 4.11 - Tipo de ligação relacionado a cada pico ou intervalo captados através de análise em Infravermelho.

BANDAS	GRUPOS FUNCIONAIS
Absorção em 3394 cm^{-1}	relacionada a deformação axial de O-H
Absorção em 2960 – 2860 cm^{-1}	deformação axial de C-H metílicos e metilênicos
Absorção em 1760 – 1710 cm^{-1}	deformação axial de C=O de grupos carboxílicos
Absorção em 1615, 1515 e 1458 cm^{-1}	deformação axial do anel aromático
Absorção em 1280 – 1200 cm^{-1}	deformação axial assimétrica de C-O-C de éteres alquil-arílicos; deformação axial de C-O de alcoóis fenóis
Absorção em 1106 cm^{-1}	deformação axial simétrica de C-O-C de éteres alquil-arílicos
Absorção em 1037 cm^{-1}	deformação axial assimétrica de C-O de éteres e alcoóis

4.3.3.2 Análise dos catalisadores

a) Análise elementar CHNS/EDX/FRX

Pela análise de CHNS foi possível comprovar que o procedimento de calcinação a 900 °C por 4 h foi eficiente, uma vez que os materiais não apresentaram teor de carbono e nem de nitrogênio, oriundos de carbonatos e nitratos, respectivamente.

A dolomita é composta majoritariamente pelos metais Ca e Mg, contendo ainda pequenas quantidades de impurezas. Os resultados obtidos através da análise da fluorescência de raios-X dos catalisadores confirmaram a presença de CaO e MgO, majoritariamente, conforme descrito na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Composição dos catalisadores preparados a partir da modificação da dolomita.

Óxidos	Catalisadores				
	(dol)	(dolmod)	(dolmodCuO)	(dolmodNiO)	(dolmodCeO ₂)
CaO	79,96 %	74,92 %	70,61 %	67,43 %	63,57 %
MgO	17,04 %	14,37 %	11,58 %	13,07 %	8,90 %
SiO ₂	2,92 %	3,91 %	3,53 %	3,46 %	6,65 %
Fe ₂ O ₃	0,09 %	6,80 %	4,51 %	4,54 %	5,58%
CuO	-	-	9,77 %	-	-
NiO	-	-	-	11,51 %	-
CeO ₂	-	-	-	-	15,29 %

b) Difração de raios - X (DRX)

O difratograma de raios-X da dolomita (Figura 4.13) confirma a identidade da amostra. As identificações das fases dos materiais mostram a presença de picos característicos de dolomita, configurada pela presença de óxido de cálcio e magnésio, majoritariamente, fato já evidenciado nas análises elementares. Os picos característicos da dolomita (I) são encontrados em $2\theta = 28, 32, 38$ e 43° , valores compatíveis com difratogramas referentes ao mesmo material encontrados na literatura (DEVI et al., 2005). Os demais picos estão relacionados aos outros óxidos impregnados.

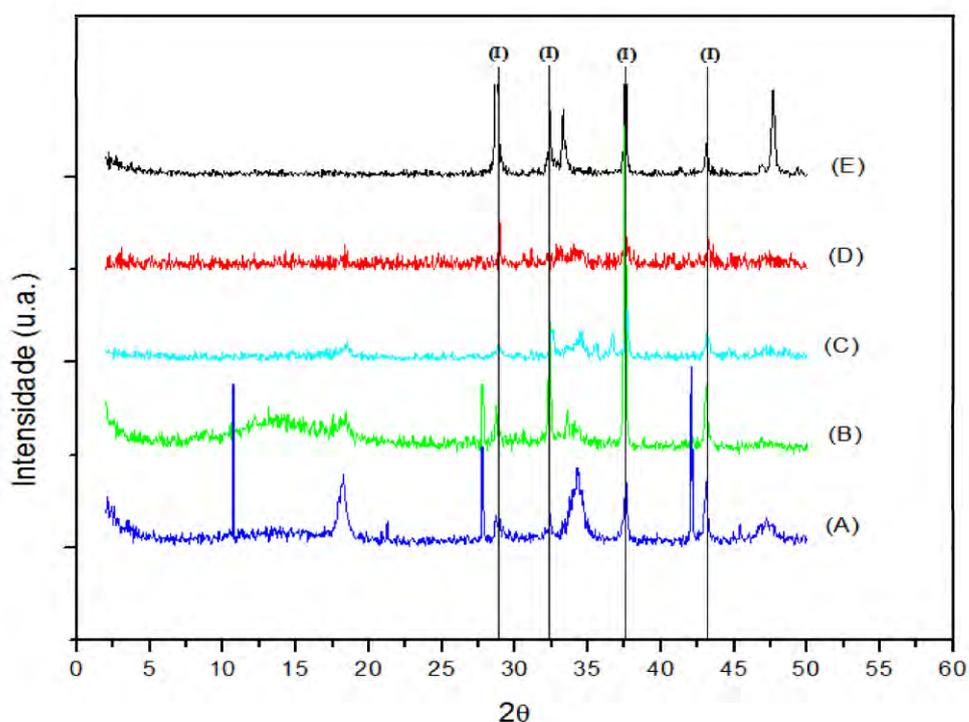


Figura 4.13 - Difratograma: (A) dol; (B) dolmod; (C) dolmodCuO; (D) dolmodNiO; (E) dolmodCeO₂. Os picos marcados com (I) indicam os picos característicos da dolomita conforme banco de dados do equipamento de DRX.

c) Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 4.14 mostra os espectros de infravermelho dos catalisadores. Nos espectros é possível observar bandas características em 1415 cm^{-1} e 873 cm^{-1} que confirmam a formação da dolomita. Pode-se observar que as bandas estão deslocadas em função da interação dos demais óxidos com a estrutura da dolomita.

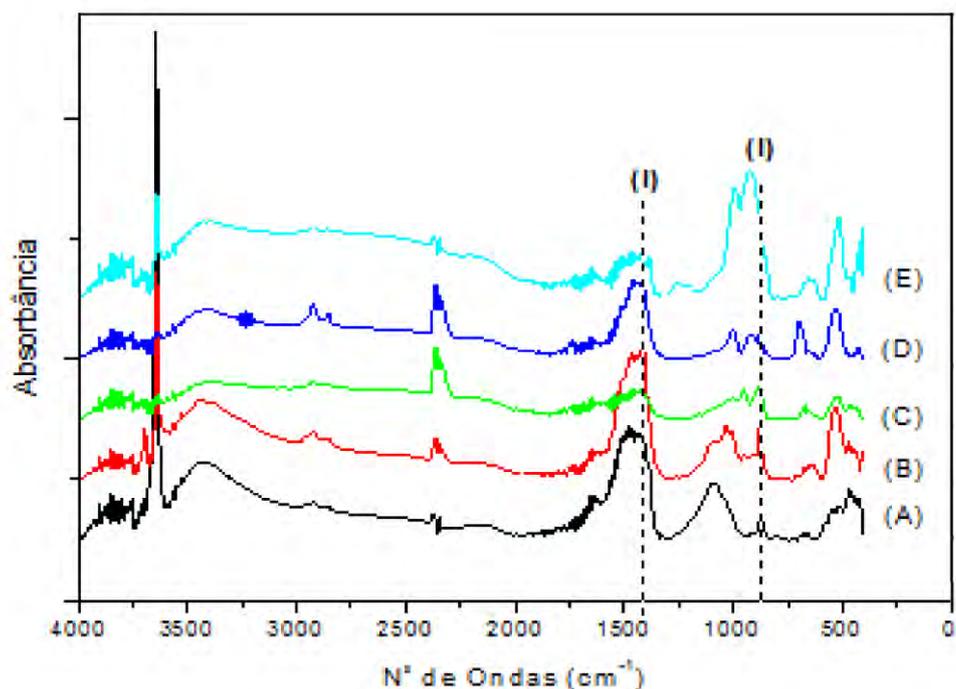


Figura 4.14 - Espectros de infravermelho (FTIR) dos catalisadores: (A) dol; (B) dolmod; (C) dolmodCuO; (D) dolmodNiO; (E) dolmodCeO₂. marcados com (I) estão as bandas características da dolomita.

d) Análise de volume de poro, área superficial e diâmetro de poro:

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados referentes às características texturais dos catalisadores à base de dolomita. São comparados os valores de área específica BET (SBET), a área de microporo (t-Plot Área de microporo), a área de superfície externa (t-Plot Área superficial externa) e volume médio de

poros nas etapas de adsorção/dessorção (VP.Ads/VP.Ds) de N₂ para os cinco catalisadores caracterizados.

Pode-se observar que o material é macroporoso, apresentando apenas área externa. Os resultados obtidos para a dolomita estão de acordo com os encontrados por Devi et al. (2005) e pode-se observar que à medida que se adicionam outros óxidos a área superficial aumenta. Como se pode observar, como há 15% (m/m) de CeO₂ isto resultou em um incremento de área superficial. Sendo assim, espera-se que sua atividade catalítica seja maior que a dos demais materiais.

Tabela 4.13 - Características texturais dos catalisadores.

	Dol	Dolmod	Dolmod Cu	Dolmod Ni	Dolmod Ce
SBET (m ² /g)	15,0	17,6	18,1	23,5	24,9
t-Plot - Área de microporo (m ² /g)	2,60	2,43	-	-	0,78
t-Plot – Área de superfície externa (m ² /g)	12,4	15,2	18,2	23,5	24,1
VP.Ads (cm ³ /g)	0,087	0,006	0,039	0,053	0,003
VP.Ds (cm ³ /g)	0,114	0,005	0,038	0,052	0,002

e) Degradação catalítica do alcatrão

O estudo da degradação catalítica do alcatrão ocorreu a partir da mistura mecânica do alcatrão com o catalisador em questão, numa proporção de 10:1 (alcatrão:catalisador). A primeira etapa do trabalho consistiu em apenas utilizar os óxidos comerciais. A figura 4.15 mostra a redução da temperatura de

degradação do alcatrão puro, ou em contato com óxidos. A figura 4.15 (a) representa o alcatrão puro, cuja a temperatura onde ocorre o pico máximo de perda de massa, é 562 °C. O alcatrão em contato com a dolomita pura calcinada, 4.15 (b), tem seu pico de degradação em 538 °C, com hidrotalcita, (4.15 (c)) a 554 °C, CeO_2 (4.15 (d)) a 555 °C, ZrO_2 (4.15 (e)) a 526 °C, V_2O_5 (4.15 (f)) a 552 °C, NiO (4.15 (g)) a 558 °C e finalmente o CuO (4.15 (h)) que proporcionou uma redução de 69 °C na temperatura de quebra do alcatrão que foi realizada aos 492 °C.

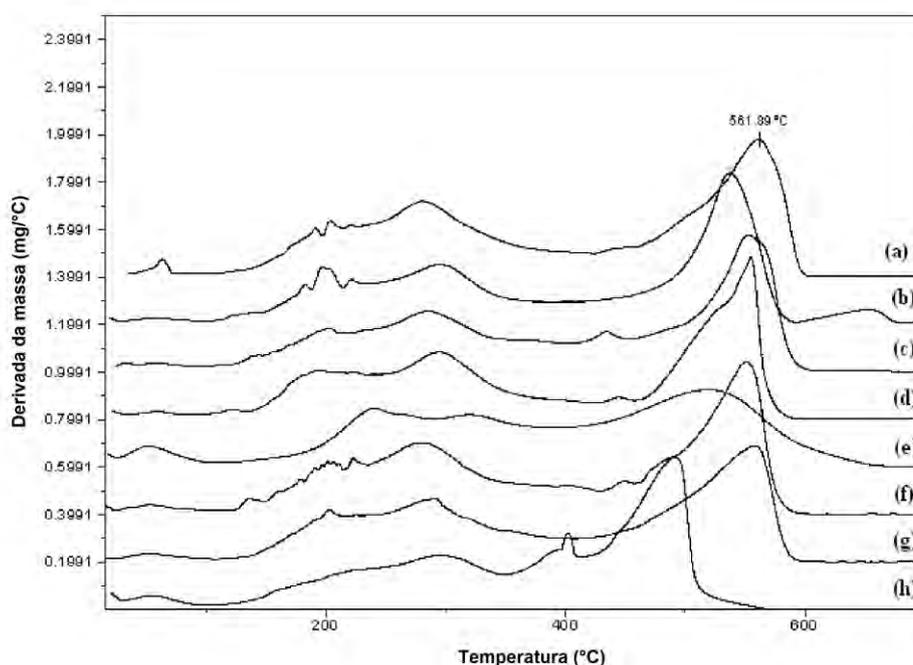


Figura 4.15 - Degradação Catalítica do Alcatrão com Óxidos Comerciais.

Após análise dos óxidos como catalisadores, foram realizados o mesmo tipo de análise para as dolomitas preparadas previamente.

Na figura 4.16, a curva 1 nos mostra a perda de massa com o aumento de temperatura enquanto que a curva 2 nos traz a derivada desta perda. A dolomita modificada com Fe_2O_3 (dolmod) proporcionou uma diminuição de 33

°C na temperatura necessária para quebra total das cadeias que formam o alcatrão.

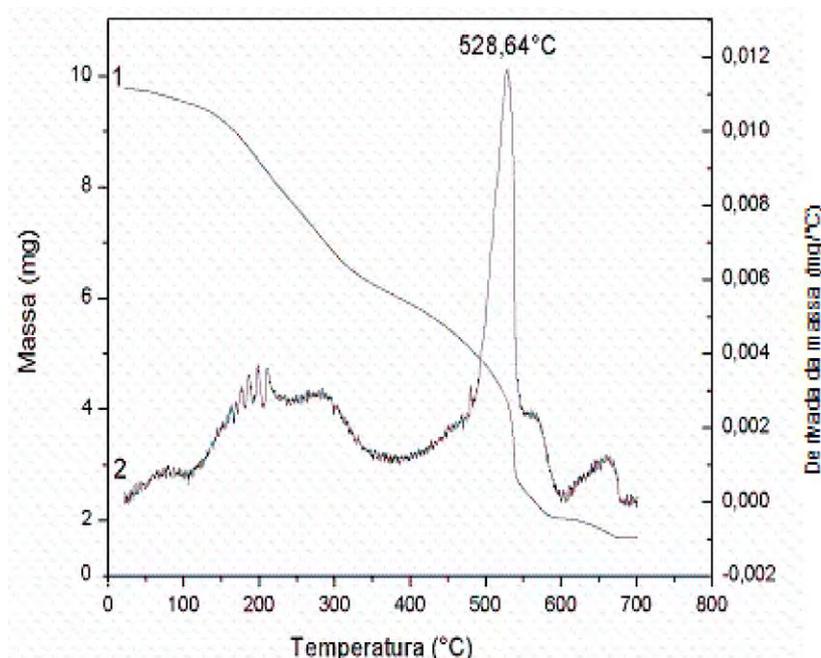


Figura 4.16 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada com ferro(dolmod).

A Figura 4.17 nos traz a análise em TG (curva 1) e DTG (curva 2) do alcatrão adicionado de dolomita modificada com ferro adicionada de níquel. Observa-se através da curva 2 que o pico máximo de perda de massa ocorreu quando a amostra se encontrava num ambiente a 534 °C. Apesar deste catalisador proporcionar ao alcatrão uma redução em sua temperatura de degradação de 28 °C, o que é uma redução bastante significativa após a adição de NiO.

A Figura 4.18, as curvas de TG (curva 1) e DTG (curva 2) do alcatrão em contato com a dolomita modificada com Fe_2O_3 adicionada de CuO nos sugerem uma eficiência catalítica bastante semelhante a da dolomita com Fe_2O_3 adicionada de NiO. O catalisador trouxe uma redução de 30 °C na temperatura de degradação do alcatrão que ocorreu a 532 °C nos levando, novamente, a concluir que a adição de CuO à dolomita modificada com Fe_2O_3 proporciona ao catalisador uma redução de seu caráter catalítico.

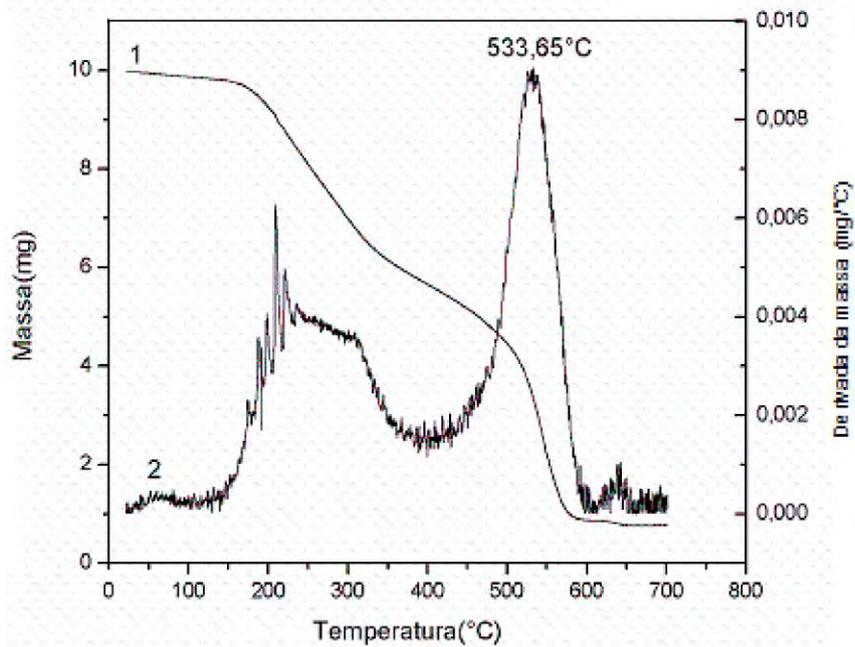


Figura 4.17 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada(Fe) adicionada de Níquel (dolmodNiO).

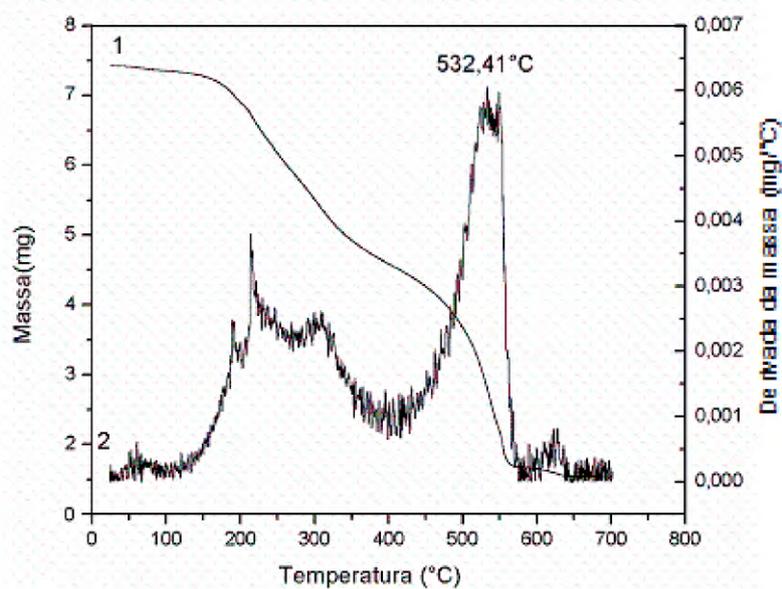


Figura 4.18 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada(Fe) adicionada de cobre (dolmodCuO).

A Figura 4.19 mostra a temperatura de degradação do alcatrão com a dolomita modificada com Fe_2O_3 adicionada de CeO_2 . A Figura 4.19, corresponde ao (TG), curva 1, e sua derivada(DTG), curva 2. A adição de cério apresentou um aumento no potencial catalítico do catalisador modificado inicialmente. O catalisador apresentou um pico de degradação do alcatrão a $515\text{ }^\circ\text{C}$, o que corresponde a uma diminuição de $14\text{ }^\circ\text{C}$ em relação ao alcatrão degradado em contato com a dolomita modificada com Fe_2O_3 e de $47\text{ }^\circ\text{C}$ em relação ao alcatrão puro.

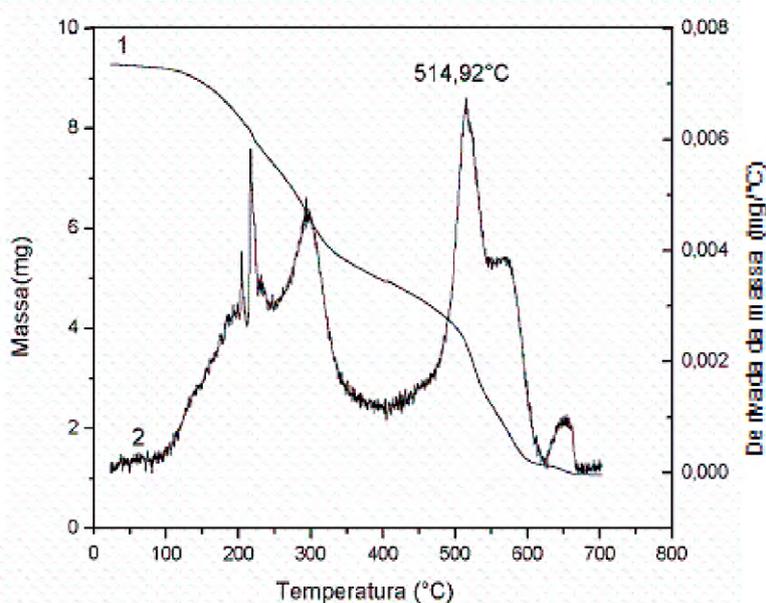


Figura 4.19 - TG/DTG do alcatrão com dolomita modificada(Fe) adicionada de cério (dolmod CeO_2).

A figura 4.20 compara as curvas DTG para todas as dolomitas pura e modificadas. A curva (a) se refere ao alcatrão em contato com a dolomita modificada com Fe_2O_3 , a curva (b) está relacionada com o alcatrão em contato com a dolomita modificada com Fe_2O_3 adicionada de NiO , a curva (c) é referente ao alcatrão em contato com a dolomita modificada com Fe_2O_3 em contato com CuO e, por fim, a curva (d) traz o alcatrão em contato com a dolomita modificada com Fe_2O_3 adicionada de CeO_2 , que se mostrou, após todo os experimentos realizados, como sendo o catalisador mais eficiente na redução dos subprodutos oriundos da gaseificação do caroço de açaí.

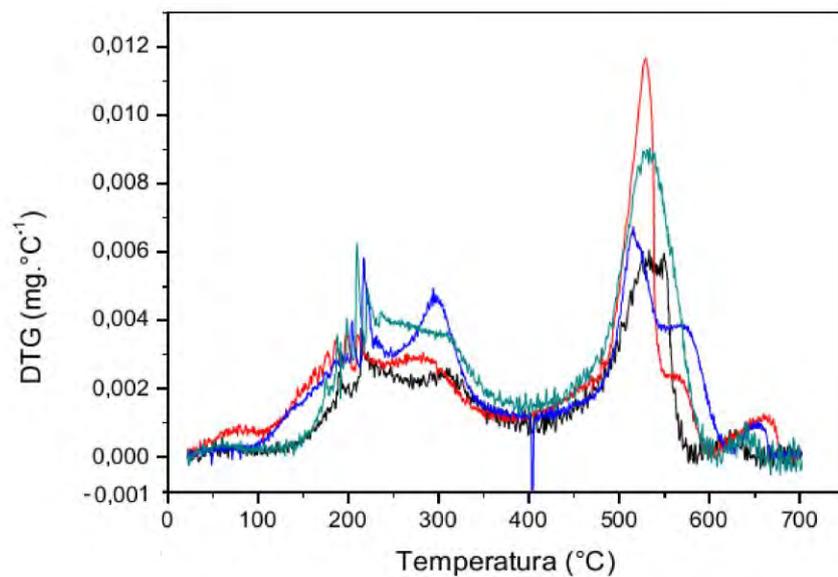


Figura 4.20 - Degradação catalítica do alcatrão com dolomitas modificadas. Curva vermelha – dolmod (529,24°C), verde – dolmodNiO (533,44°C), azul – dolmodCuO (532,76°C), preta – dolmodCeO2 (514,92°C).

5 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram que a técnica de gaseificação de biomassa é um recurso viável para o aproveitamento energético do caroço de açaí e da casca de arroz para a produção de gás combustível. Um alto poder calorífico superior médio dessas biomassas, principalmente do caroço de açaí, aproximadamente 18 MJ/kg, atrelado com a tecnologia de gaseificação, garante que o excedente da produção possa ser reaproveitado com o intuito de converter grande parte desta energia química, presente na biomassa, em energia elétrica para pequenas comunidades que residem nas proximidades ou nas regiões produtoras como, por exemplo, a região Amazônica. Além disso, a utilização destas biomassas para fins energéticos está de acordo com os princípios da química verde, pois a utilização das mesmas não compete com a produção para a alimentação. É importante lembrar que o baixo custo de implantação e de manutenção de um gaseificador é um aspecto favorável para a sua instalação em pequenas comunidades e que as cinzas da gaseificação tanto do caroço de açaí, quanto da casca de arroz, não são prejudiciais ao meio ambiente, podendo até mesmo ser aproveitadas para adubação, no caso do caroço de açaí, e para a confecção de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários em geral, tratando-se da casca de arroz. Como não foi possível analisar a quantidade de monóxido de carbono gerado em uma gaseificação por falta de uma coluna de análise cromatográfica adequada, não há parâmetros de comparação e dados sobre a eficiência do gaseificador projetado neste trabalho.

Resultados satisfatórios foram obtidos em relação ao craqueamento do alcatrão oriundo da gaseificação de caroço de açaí com a utilização de óxidos comerciais. O óxido de cobre, por exemplo, proporcionou uma degradação final do alcatrão em aproximadamente 492 °C o que representa uma diminuição de 69 °C, porém seu valor de mercado é elevado tornando-o inviável para produções em larga escala, além de precisar de um suporte para aumentar sua

área superficial e atividade no reator em uma gaseificação *“in situ”*. Quando este material foi impregnado em dolomita, sua atividade não foi tão efetiva quanto o esperado. Já o CeO_2 , que utilizado puro como catalisador não foi capaz de diminuir significativamente a temperatura de degradação do alcatrão, ao ser adicionado na dolomita previamente modificada com ferro se mostrou uma solução catalítica bastante efetiva, tanto quimicamente, quanto economicamente. Com um valor baixo de mercado, a dolomita calcinada adicionada de Fe_2O_3 e CeO_2 reduziu a temperatura de degradação do alcatrão em 47 °C, sendo completamente realizada aos 515 °C. Essa redução significa que ao sair do gaseificador, o gás produzido pela gaseificação do caroço de açaí pode ser facilmente aproveitado em sistemas mecânicos, uma vez que degradado em temperaturas mais baixas, o alcatrão se quebra em moléculas cada vez menores livrando o sistema de entupimentos e mau funcionamento devido à condensação do alcatrão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAUDDIN, Z.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.2852–2862, 2010.

ALVES, C.D.L. **Caracterização de um gaseificador do tipo downdraft**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém. 2010.

ANIS, S.; ZAINAL, Z.A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.2355–2377, 2011.

AZNAR, M.P.; CABALLERO, M.A.; GIL, J.; MARTIN, J.A.; CORELLA, J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures, 2. Catalytic tar removal. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.2668–2680, 1998.

AZNAR, M. P.; CORELLA, J.; DELGADO, J.; LAHOZ, J. Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p.1-10, 1993.

BACCHI, M.R.P. **Brasil – gerando energia de biomassa, limpa e renovável**. Piracicaba: CEPEA. Julho, 2006.

BAKER, E. G.; MUDGE, L. K.; BROWN, M. D. Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts. **Ind Eng. Chem. Res.**, v.26, p.1335-1339, 1987.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis**: practical design and theory. Editora: Elsevier Inc., 2010. ISBN 978-0-12-374988-8

BHAVE, A.G.; VYAS, D.K.; PATEL, J.B. A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling–cleaning system. **Renew. Energy**, v.33, p.1716–20, 2008.

BEENACKERS, A.M., SWAAIJ, V. Gasification of biomass a state of the art review. In: Bridgwater, A.V. (ed.). **Thermochemical processing of biomass**. London: Butterworths, 1984. p. 91–136.

BERGMAN, P.C.A; VAN PAASEN, S.V.B.; BOERRIGTER, H. The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas, In: PYROLYSIS AND GASIFICATION OF BIOMASS AND WASTE, **Expert Meeting**, Strasbourg, France; 30 September-1 October,2002.

BHATIA, S. **Zeolite catalysis**, 1990.

BOERRIGTER, H. “**OLGA**” tar removal technology. Petten: The Energy research Centre of the Netherlands; 2005. ECN-C-05-009.

BRIDGWATER, A.V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. **Fuel**, v.14, p.631–653, 1995.

BRYDEN, K. M., RAGLAND, K. Numerical modeling of a deep, fixed-bed combustor. **Energy & Fuels**, v.10, p.269-275, 1996.

CABALLERO, M.A.; AZNAR, M.P.; GIL, J.; MARTIN, J.A.; FRANCES, E.; CORELLA, J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam- oxygen mixtures, 1. Hot gas upgrading by the catalytic reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p.5227–5239, 1997.

CEN Technical Specification **Biomass Gasification** – Tar and Particles in Producer Gases – Sampling and Analysis. [S.I.]: Technical Committee CEN/TC BT/TF. 2004. 41 p. Technical Reporter.

CHANG, J.S. Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems. **J. Electrostatic**, v.57, p.273–291, 2003.

CORELLA, J.; AZNAR, M. P.; DELGADO, J.; ALDEA, E. Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidized bed with downstream vessels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.30, p.2252-2262, 1991.

CORELLA, J.; ORÍO, A.; AZNAR, P. Biomass gasification with air in fluidized bed: reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.4617-4624, 1998.

COURSON, C.; MAKAGA, E.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming. **Catal. Today**, v.63, p.427-437, 2000.

DE JONG W, UNAL O, ANDRIES J, HEIN KRG, SPLIETHOFF H. Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning. **Biomass Bioenergy**, v.25, p.59–83, 2003.

DELGADO, J.; AZNAR, M. P.; CORELLA, J. Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: life and usefulness. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.35, p.3637-3643, 1996.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p.778-782, 2001.

DEMIRBAS, A; DEMIRBAS, H. A. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **Journal Energy, Exploration & Exploitation**, v. 20, n.1, p. 105-111, 2004.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. **Energy Conversion & Management**, v. 42, n.2, p. 183-188, 2001.

DEVI, L.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass bioenergy**, v.24, p.125–140, 2003.

DEVI, L.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G.; VAN PAASEN, S. V.B.; BERGMAN, P.C.A.; KIEL, J.H.A. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. **Renewable Energy**, v. 30, p.565–587, 2005.

DI BLASI, C. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v.55, p.2931-2944, 2000.

DOU, B.; PAN, W.; REN, J.; CHEN, B.; HWANG, J.; YU, T-U. Removal of tar component over cracking catalysts from high temperature fuel gas. **Energy Convers. Manage**, v.49, p.2247–53, 2008.

EISERMANNW, JOHNSON P, CONGER WL. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash. **Fuel Process. Technol.**, v.3, p. 39–53, 1980.

EL-RUB ZA, BRAMER EA, BREM G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p.6911–6919, 2004.

ENGELEN, K.; ZHANG, Y.; DRAELANTS, D.; BARON, G. A novel Catalytic Filter for Tar Removal from Biomass Gasification gas: Improvement of the Catalytic Activity in the Presence of H₂S. **Chem. Eng. Sci.**, v. 58, p. 665-670, 2003.

FASSINO, W.F.; VAN DE STEENE, L.; TOURE, S.; VOLLE, G.; GIRARD, P. Pyrolysis of pinus pinaster in a two-stage gasifier: influence of processing parameters and thermal cracking of tar. **Fuel Process Technol.**, v.90, p.75–90, 2009.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst Deactivation. **Catal. Today**, v.52, p.165-181, 1999.

GONÇALVES, J. L.M.; MORO, L. Uso da “cinza” de biomassa florestal como fonte de nutrientes em povoamentos puros de Eucalyptus grandis. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, n. 48/49, p. 28-37, 1995. n. 48/49, p. 28-37, jan./dez.

GOOD, J.; VENTRESS, L.; KNOEF, H.; ZIELKE, U; LYCK HANSEN, P.; VAN DE KAMP, W.; DE WILD, P.; CODA, B.; VAN PASSEN, S.; KIEL, J; SJÖSTRÖM, K.; LILIEDAHL, T.; UNGER, CH.; NEEFT, J.; SUOMALAINEN, M.
Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases.
Prepared under CEN BT/TF 143 “Organic contaminants (“tar”) in biomass producer gases”. [S.l.]: [s.n.], 2005. 44p.

HAN, J.; KIM, H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. **Renew Sustain Energy Rev**, v.12, p.397–416, 2008.

HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. **Biomass Bioenergy**, v.16, p.385–395, 1999.

HENRÍQUEZ, J. R. G. **Combustíveis**. Departamento de Engenharia Mecânica – CTG – UFPE. Disponível em: <
<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAHD8AE/combustiveis#>>. Acesso em: 20 nov 2012.

HEPOLA, J.; SIMELL, P. Sulphur Poisoning of Nickel-Based Hot Gas Cleaning Catalysts in Synthetic Gasification Gas. II. Chemisorption of Hydrogen Sulphide. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.14, p.305-321, 1997.

HOUBEN, M.P.; DE LANGE, H.C.; VAN STEENHOVEN, A.A. Tar reduction through partial combustion of fuel gas. **Fuel**, v.84, p.817–824, 2005.

HUANG, J.; FANG, Y.; CHEN, H.; WANG Y. Coal gasification characteristic in a pressurized fluidized bed. **Energy & Fuels**. v.17, p.1474-1479, 2003.

HYMAN D, KAY WB. Heat capacity and content of tars and pitches. **Ind. Eng. Chem.**, v.41, p.1764–1768, 1949.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **IEA Energy Statistics**.

OECD/IEA 2011. Disponível em: <<http://www.iea.org/stats/index.asp>>. Acesso em: 06 set. 2012.

INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE. **Rice basics**. Disponível em: <http://www.irri.org/index.php?option=com_k2&view=item&id=9081&Itemid=100481&lang=en>. Acesso em: 16 ago 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE).

Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil, Rio de Janeiro, 2012. v.25, n.02, 88 p. ISSN 0103-443X. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 06 set. 2012.

KHUMMONGKOL, D.; TANGSATHITKULCHAI, C. A model for tar-removal efficiency from biomass-produced gas impinging on a water surface. **Energy**, v.14, p.113–21, 1989.

KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M.; SUBRAMANIAN, P. A review on gasification of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.179–186, 2009.

LEE, B-K.; JUNG, K-R.; PARK, S-H. Development and application of a novel swirl cyclone scrubber – (1) Experimental. **Aerosol Sci**, v.39, p.1079–1088, 2008.

LEE, W. J. Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification. **Fuel**, v.74, p.1387-1393, 1995.

LETTNER, F.; TIMMERER, H.; HASELBACHER, P. **Biomass gasification – state of the art description**. Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification Intelligent Energy–Europe (IEE). Austria: Graz University of Technology-Institute of Thermal Engineering; 2007.

LI, C.; SUZUKI, K. Resources, properties and utilization of tar. **Resources, Conservation and Recycling**, v.54, p.905-915, 2010

LI, C; SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview. **Renewable & Sustainable energy reviews.**, v.13, p.594-604, 2009.

LOPES, F. F. M.; LIMA, R.L.S.. A.; BELTRÃO, N. E.M. Uso de fertilizante de cinza vegetal e lodo de esgoto para a produção do algodoeiro „cv.RUBI’. Parte 1. Variáveis de Crescimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ALGODÃO, 5., 2005, Salvador. Anais... Brasília, Embrapa, 2005.

LV, P.; YUAN, Z.; WU, C.; MA, L.; CHEN, Y.; TSUBAKI, N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. **Energy Convers Manage**, v.48, p.1132–1139, 2007.

LIZZIO, A. A.; RADOVIC, L. R. Transient kinetics study of catalytic char gasification in carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.30, p.1735-1744, 1991.

MANIATIS, K. **Progress in biomass gasification: an overview**. In: BRIDGWATER, A. V. (ed.). Progress in thermochemical biomass conversion. Oxford: John Wiley & Sons, 2001.

MANIATIS, K; BEENACKERS, A.A.C.M. Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task. **Biomass Bioenergy**, v.18, p.1-4, 2000.

MATTSON, B.; ANDERSON, M.; CATAHAN, R.; KHANDHAR, P.; BANSAL, M.; MATTSON, A.; RAJANI, A.; OBENDRAUF, V.; VAITKUS, R. Microscale gas chemistry experiments with carbon monoxide. **Chem13 News**, 1999. Disponível em: <<http://mattson.creighton.edu/CO/index.html>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

MENDES, T. F. **Pirólise de carvão em reator de bancada de leito fluidizado**. 1983, Dissertação de mestrado. Porto Alegre, 1983.

MILNE, T. A.; ABATZOGLOU, N.; EVANS, R. J. **Biomass gasifier “tars”**: Their Nature, Formation and Conversion. Report NREL/ TP-570-25357; Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1998.

MORF P, HASLER P, NUSSBAUMER T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. **Fuel**, v.81, p.843–53, 2002.

NAGAISHI, T..Y.R. **Acaí(*euterpe oleracea mart*)**: Extrativismo, características, energia e renda em uma comunidade na Ilha de Marajó/PA. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém. 2007.

NAIR, S.A.; YAN, K.; SAFITRI, A.; PEMEN, A.J.M.; VAN HEESCH, E.J.M.; PTASINSKI, K.J.; DRINKEN-BURG, A.A.H. Streamer corona plasma for fuel gas cleaning: comparison of energization techniques. **J. Electrostatic**, v.63, p.1105–1114, 2005.

NEITZKE, G. **Geração elétrica distribuída a partir da gaseificação de peletes de cama de aviário**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília. 2010.

NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa energética**: caracterização de biomassa. Jun. 2007. 15 p. I Escola de combustão. Florianópolis - SC.

OLIVARES, A.; AZNAR, M. P.; CABALLERO, M. A.; GIL, J.; FRANE´S, E.; CORELLA, J. Biomass gasification: produced gas upgrading by in-bed use of dolomite. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p.5220-5226, 1997.

ORÍO, A.; CORELLA, J.; NARVÁZ, I. Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p.3800-3808, 1997.

PADBAN, N. **PFB Air gasification of biomass**: investigation of product formation and problematic issues related to ammonia, tar and alkali. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering II, Lund University, Lund, Sweden, 2000.

PHUPHUAKRAT, T.; NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K. Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption. **Appl Energy**, v.87, p. 2203-2211, 2009.

PROTÁSIO, T. DE P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.31, n.66, p.113-122, 2011.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. **Energy from biomass**: a review of combustion and gasification technologies. World Bank, 1999. (World Bank technical paper: Energy series, v. 23-422). ISBN 9780821343357. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=M2WMrePIlxkC>>.

RAPAGNA, S.; JAND, N.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P. U. Steam gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles. **Biomass Bioenergy**, v.19, p.187-197, 2000.

REED, T.; DAS, T.; DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier Engine systems**. Biomass Energy Foundation, 1988. ISBN 9781890607005. Disponível em: <http://books.google.com/books?id=_zJHmz2EA3IC>.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLLING, B.E. **The properties of gases & liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1988.

REIS, B. O., DA SILVA, I. T., DA SILVA, I. M. O.; DA ROCHA, B. R. P. Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022002000200044&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 06 set. 2012.

RIBEIRO, R.D.S. **Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília. 2007.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Caracterização de materiais iii. Curso de graduação em engenharia de materiais. Departamento de engenharia mecânica. Universidade federal de santa catarina

SADA, E.; KUMAZAWA, H.; KUDSY, M. Pyrolysis of lignins in molten salt media. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, p.612-616, 1992.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas: Editora Átomo, 2010. ISBN 9788576701262.

SESHARDI, K. S.; SHAMSI, A. Effect of temperature, pressure, and carrier gas on the cracking of coal tar over a char-dolomite mixture and calcined dolomite in a fixed bed reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.3830-3837, 1998.

SILVA, I. T.; ALMEIDA, A. da C.; MONTERIO, J. H. A.; SILVA, I. M. O.; da, ROCHA, B. R. P. da. (2004). **Uso de briquetes compostos para a produção de energia no estado do Pará**.

SIMELL, P. A.; BREDENBERG, J. B. Catalytic purification of tarry fuel gas. **Fuel**, v.69, p.1219-1225, 1990.

SIMELL, P. A.; LEPPÄLAHTI, J. K.; BREDENBERG, J. B. Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials. **Fuel**, v. 71, p.211-218, 1992.

SIMELL, P. A.; LEPPÄLAHTI, J. K.; KURKELA, E. A. Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO₂ pressure. **Fuel**, v.74, p.938-945, 1995.

SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

SRINAKRUANG, J.; SATO, K.; VITIDSANT, T.; FUJIMOTO, K. Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam. **Fuel**, v.85, p.2419–26, 2006.

SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. **Fuel Process. Technol.**, v.73, p.155-173, 2001

SUZUKI, T.; OHME, H.; WATANABE, Y. Alkali metal catalyzed carbon dioxide gasification of carbon. **Energy Fuels**, v.6, p.343-351, 1992.

Synthesis Energy Systems. **U-GAS Process**. Disponível em: <
<http://www.synthesisenergy.com/Technology/U-GAS%C2%AE-Process-19.html>
>. Acesso em: 19 nov 2012.

VAN PAASEN, S.V.B.; KIEL, J.H.A.; NEEFT, J.P.A.; KNOEF, H.A.M.;
BUFFINGA, G.J.; ZIELKE, U; SJÖSTRÖM, K.; BRAGE, C.; HASLER, P.;
SIMELL, P.A.; SUOMALAINEN, M.; DORRINGTON, M.A.; THOMAS, L.
**Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass
producer gases**. Final report documenting the Guideline, R& D work and
dissemination. 2002. 95p.

WANG, T.; CHANG, J.; LV, P.; ZHU, J. Novel catalyst for cracking of biomass tar. **Energy Fuel**, v.19, p.22–27, 2005.

WEN, Y. W.; CAIN, E. Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed-bed reactor. **Ind. Eng. Chem. Process Des.**, v. 23 (4), p.627-637, 1984.

WILSON, L.; YANG, W.; BLASIAK, W.; JOHN, G. R.; MHILU, C. F. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v.52, p.191–198, 2011.

YU, J.; YAO, CHANGBIN; GENG, S.; DONG, L.; WANG, Y.; XU, G.; Biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor: Characterization and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, Issue 2, p. 839-847, 2011.

YUNG, M.M.; JABLONSKI, W.S.; MAGRINI-BAIR, K.A. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. **Energy Fuels**, v.23, p.1874–87, 2009.

ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. **Fuel**, v.75, p.545–550, 1996.

ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. **Biomass Bioenergy**, v.23, p.357–366, 2002.

ZHANG, R.; WANG, Y.; BROWN, R.C. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂. **Energy Convers Manage**, v.48, p.68–77, 2007.

ZHANG Y, KAJITANI S, ASHIZAWA M, OKI Y. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. **Fuel**, v.89, p.302–309, 2010.