

**JHONATAS ANTONELLI**

**UTILIZAÇÃO DE MADEIRA RESIDUAL DE *PINUS* NA ADSORÇÃO  
DE CHUMBO E POSTERIOR GASEIFICAÇÃO E GERAÇÃO DE  
ENERGIA ELÉTRICA**

CASCADEL  
PARANÁ - BRASIL  
FEVEREIRO – 2015

**JHONATAS ANTONELLI**

**UTILIZAÇÃO DE MADEIRA RESIDUAL DE *PINUS* NA ADSORÇÃO  
DE CHUMBO E POSTERIOR GASEIFICAÇÃO E GERAÇÃO DE  
ENERGIA ELÉTRICA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura para obtenção do título de Mestre.

Professor Orientador: Dr. Cleber Antonio Lindino

Professor Co-orientador: Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

CASCADEL  
PARANÁ - BRASIL  
FEVEREIRO – 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

A639u

Antonelli, Jhonatas

Utilização de madeira residual de *Pinus* na adsorção de chumbo e posterior gaseificação e geração de energia elétrica. Jhonatas Antonelli. Cascavel, 2015.

67 p.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino

Coorientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na  
Agricultura

1. Energia renovável. 2. Adsorção. 3. Metais pesados. 4. Gás de síntese.  
5. Biomassa. 6. *Pinus elliottii*. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II.  
Título.

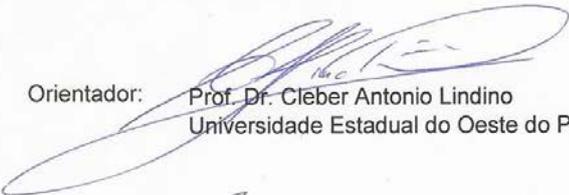
CDD 21.ed. 333.9539

JHONATAS ANTONELLI

**“Utilização de madeira residual de *pinus* na adsorção de chumbo e posterior  
gaseificação e geração de energia elétrica”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

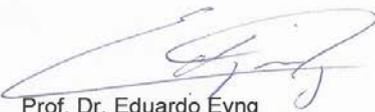
Orientador:



Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Eduardo Eyng  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Medianeira

Cascavel, 20 de fevereiro de 2015.

*Dedico este trabalho aos meus pais*

*Nilso e Ana.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me dar a capacidade de atingir mais um objetivo em minha vida e a minha família, que sempre me apoiou e incentivou.

Ao meu Orientador Professor Cleber Antonio Lindino, que neste período me auxiliou para o êxito desta pesquisa.

Ao meu coorientador Professor Samuel Nelson Melegari de Souza, pelo apoio e incentivo durante minha permanência no programa.

Aos Professores do programa de pós-graduação em Engenharia de Energia na Agricultura que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico.

A todos os responsáveis pelo programa de pós-graduação, servidores e professores, pela dedicação e comprometimento com o programa.

A Unioeste, por oferecer o programa de Mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo através da bolsa de pesquisa.

Aos meus amigos e a minha namorada que me apoiaram durante o período de estudo na Unioeste.

Agradeço enfim, a todos que contribuíram para a realização do trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Distribuição da matriz Energética Brasileira .....	9
FIGURA 2 – Distribuição da matriz Energética Mundial.....	10
FIGURA 3 – Gaseificador Contracorrente.....	19
FIGURA 4 – Gaseificador Co-Corrente.....	20
FIGURA 5 – Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante .....	21
FIGURA 6 – Esquema de um Gaseificador de Leito Borbulhante.....	23
FIGURA 7 – Adsorção de Metais Pesados .....	26
FIGURA 8 – Secagem de Material em Estufa.....	28
FIGURA 9 – Recipiente Adiabático .....	30
FIGURA 10 – Unidade de Gaseificação Instalada no Laboratório de Bioenergia .	31
FIGURA 11 – Montagem de Experimento.....	32
FIGURA 12 – Motor Gerador Utilizado no Ensaio.....	35
FIGURA 13 – Tacômetro Digital.....	36
FIGURA 14 – Controle de Entrada da Mistura ar/combustível.....	36
FIGURA 15 – Banco de Resistência.....	38
FIGURA 16 – Analisador de Energia e Harmônicos .....	39
FIGURA 17 – Espectrofotometro na região do Infravermelho.....	40
FIGURA 18 – Cinética de adsorção do Pb em <i>Pinus elliottii</i> .....	44
FIGURA 19 – Composição do gás de síntese utilizando espectrofotômetro na região do Infravermelho .....	53
FIGURA 20 – Cromatografia do gás de síntese utilizando gás Nitrogênio como gás de arraste .....	55
FIGURA 21 – Cromatografia do padrão para o gás hidrogênio utilizando gás Nitrogênio como gás de arraste .....	55
FIGURA 22 – Cromatografia do gás de síntese utilizando gás He como gás de arraste .....	56
FIGURA 23 – Cromatografia do padrão para o gás CO utilizando gás He como gás de arraste .....	57
FIGURA 24 – Cromatografia do padrão para o ar atmosférico utilizando gás He com gás de arraste.....	58

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Característica Química da Madeira de <i>Pinus</i> .....	12
TABELA 2 – Característica do Motor Gerador .....	35
TABELA 3 – Variação da adsorção de acordo com o pH .....	42
TABELA 4 – Características da madeira de <i>pinus</i> .....	45
TABELA 5 – Produção de gás de síntese .....	47
TABELA 6 – Consumo de gás de síntese por unidade de tempo .....	48
TABELA 7 – Consumo específico de gás de síntese por kW.....	49
TABELA 8 – Eficiência global do motor gerador utilizando gás de síntese .....	49
TABELA 9 – Desempenho médio do motor gerador utilizando gás de síntese.....	50
TABELA 10 – Eficiência do motor utilizando gasolina.....	51
TABELA 11 – Desempenho do motor gerador utilizando gasolina .....	52
TABELA 12 – Valores de número de onda do gás de síntese em comparação com padrões dos gases .....	53
TABELA 13 – Concentração de H <sub>2</sub> (%) no gás de síntese.....	56
TABELA 14 – Composição do gás de síntese (%).....	58

ANTONELLI, Jhonatas. MSc, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2014. **Utilização de madeira residual de *pinus* na adsorção de chumbo e posterior gaseificação e geração de energia elétrica.** Professor Orientador Dr. Cleber Antonio Lindino.

## RESUMO

A busca por conforto e bem estar resultou em um aumento na produção industrial, consumo de combustíveis e de energia. Com isso surgiu novos problemas, como a geração de efluentes contaminados e a necessidade de se obter novas fontes energia. A biomassa é uma das fontes de energia mais promissoras e abundantes no meio ambiente, podendo substituir os combustíveis fósseis, além da possibilidade de utiliza-la no tratamento de efluentes contaminados. Este trabalho avaliou a capacidade da madeira residual de *pinus* na adsorção de chumbo e na geração de gás de síntese. No processo de adsorção do chumbo (Pb) avaliou-se o pH, a cinética do processo de adsorção e a taxa de remoção em 72 horas. No processo de gaseificação mediu-se o consumo de madeira pelo gaseificador, a eficiência do gaseificador, o consumo de gás e a eficiência do motor-gerador, a composição química do gás de sínteses e a quantidade de chumbo presente nas cinzas e no gás. Nos testes realizados em laboratório o pH ideal para a solução foi pH 4, atingindo taxa de remoção de 96,15% e ponto de equilíbrio aos 180 min. Em escala piloto a remoção do Pb após 72 horas de retenção foi de 96%. A produção de gás do gaseificador e o consumo de gás pelo motor foram medidos por meio de um gasômetro, no qual a produção média de gás foi de 11,09 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> e o consumo médio de madeira de 5,48 kg h<sup>-1</sup>, apresentando um rendimento de 2,03 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> e eficiência média do gaseificação de 52,3 %. Em relação aos testes com o motor-gerador, a melhor condição ocorreu para a carga de 2,0 kW, onde o consumo de gás por kW produzido chegou a 4,86 m<sup>3</sup> kW<sup>-1</sup>, com eficiência de 14,81%. As análises do gás mostraram uma concentração média de 14,85 % de H<sub>2</sub>, 30,1% de CO<sub>2</sub> e 50,49% de ar atmosférico. A concentração de Pb no gás ficou bem abaixo do limite estabelecido em lei e a concentração de Pb nas cinzas foi de 2,646 g kg<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção, metais pesados, gás de síntese, biomassa, energia renovável, *Pinus elliottii*.

ANTONELLI, Jhonatas. MSc, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, February 2014. **Use of residual wood of pine in the lead adsorption and subsequent gasification and power generation.** Adviser Dr. Cleber Antonio Lindino.

## ABSTRACT

The search for comfort and welfare resulted in an increase in industrial production, consumption of fuel and energy. With this new problems arose, such as the generation of contaminated effluent, and the need to obtain new energy sources. Biomass is one of the most promising energy sources and abundant in the environment and can replace fossil fuels, plus the ability to use it in the treatment of contaminated effluents. This study evaluated the ability of residual pinewood in the lead adsorption and the generation of synthesis gas. In the adsorption process Lead (Pb) was evaluated the pH, the kinetics of the adsorption process and the rate of removal in 72 hours. In the gasification process was measured by the consumption of wood gasifier, gasifier efficiency, gas consumption and the efficiency of the motor generator, the chemical composition of the synthesis gas and the amount of lead present in the ash and gas. In tests conducted in the laboratory the ideal pH for the solution pH 4, reaching removal rate of 96.15% and breakeven point at 180 min. In pilot scale removal of Pb retention after 72 hours was 96%. The gas output of the gasifier and the gas engine by consumption were measured using a gasometer in which the average gas production was  $11.09 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  and the average consumption of wood  $\text{h}^{-1}$  5.48 kg, with a yield of  $2.03 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  and average efficiency of the gasification 52.3%. For tests with the motor-generator, the best condition for the load was 2.0 kW, where the gas consumption per kW produced reached  $4.86 \text{ m}^3 \text{ kW}^{-1}$  with 14.81% efficiency. The gas analysis showed an average concentration of 14.85%  $\text{H}_2$ , 30.1% and 50.49%  $\text{CO}_2$  in atmospheric air. The concentration of Pb in the gas was well below the limit established by law and the concentration of Pb in the ashes was 2,646 g  $\text{kg}^{-1}$ .

**KEYWORDS:** adsorption, heavy metals, syngas, biomass, renewable energy, *Pinus elliottii*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
2.1	METAIS PESADOS .....	3
2.1.1	<b>Contaminação por metais pesados</b> .....	<b>3</b>
2.1.2	<b>Remoção de metais pesados</b> .....	<b>4</b>
2.1.3	<b>Adsorção</b> .....	<b>6</b>
2.1.4	<b>Chumbo (Pb)</b> .....	<b>7</b>
2.2	BIOMASSA E ENERGIA .....	8
2.2.1	<b>Matriz Energética no Brasil e no Mundo</b> .....	<b>9</b>
2.2.2	<b>Biomassa</b> .....	<b>10</b>
2.2.3	<b><i>Pinus Elliottii (Pinus)</i></b> .....	<b>12</b>
2.3	CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA .....	13
2.3.1	<b>Combustão</b> .....	<b>13</b>
2.3.2	<b>Pirólise</b> .....	<b>14</b>
2.3.3	<b>Gaseificação</b> .....	<b>15</b>
2.3.1	História da gaseificação .....	17
2.4	TIPOS DE GASEIFICADORES .....	17
2.4.1	<b>Gaseificadores de Leito Fixo</b> .....	<b>18</b>
2.4.1.1	Gaseificadores Contracorrente .....	18
2.4.1.2	Gaseificadores co-corrente .....	19
2.4.3	<b>Gaseificadores de Leito Fluidizado</b> .....	<b>20</b>
2.4.1.2	Gaseificador de leito fluidizado circulante .....	21
2.4.1.2	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante .....	22
<b>3</b>	<b>MATERIAL E METÓDO</b> .....	<b>24</b>
3.1	DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO .....	24
3.2	ADSORÇÃO DE CHUMBO .....	25
3.2.1	<b>Estudos de adsorção</b> .....	<b>26</b>
3.2.1.1	pH .....	26
3.2.1.2	Estudo cinético .....	27
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	27

3.3.1	Determinação da Umidade .....	27
3.3.2	Adsorção de água pela madeira de <i>pinus</i> .....	28
3.3.3	Determinação do Poder Calorífico.....	29
3.4	PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO .....	30
3.4.1	Metodologia para consumo de Madeira do Gaseificador .....	32
3.4.2	Capacidade de Produção de gás pelo Gaseificador .....	32
3.4.3	Rendimento de gás por Unidade de Massa.....	33
3.4.4	Eficiência do Gaseificador.....	34
3.5	MOTOR GERADOR .....	34
3.5.1	Consumo do Motor Gerador.....	36
3.6	SIMULAÇÃO DE CARGA.....	38
3.7	COLETA E ANÁLISE DO GÁS.....	39
3.8	DETERMINAÇÃO DE CHUMBO NO GÁS E NAS CINZAS .....	40
4	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO</b> .....	42
4.1	ADSORÇÃO DO CHUMMBO.....	42
4.1.1	<b>Estudos de adsorção</b> .....	42
4.1.1.1	pH.....	42
4.1.1.2	Estudo de cinética .....	43
4.1.2	<b>Concentração de chumbo nas cinzas e no gás de síntese</b> .....	44
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	45
4.3	PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO .....	47
4.4	MOTOR GERADOR .....	48
4.4.1	<b>Desempenho do motor utilizando gás de síntese</b> .....	48
4.4.2	<b>Desempenho do motor utilizando gasolina</b> .....	51
4.5	COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE .....	53
4.5.1	<b>Determinação da composição do gás de síntese utilizando espectrofotômetro na região do Infravermelho</b> .....	53
4.5.2	<b>Quantificação do gás de síntese por cromatografia a gás</b> .....	55
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	60
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	61

## 1. INTRODUÇÃO

O avanço no desenvolvimento tecnológico e econômico, aliado ao aumento populacional, resultou em maior exigência de produtos industrializados, tecnologias e energia. Estes fatores causaram um aumento na produção industrial e no consumismo, deixando o meio ambiente exposto a poluições ambientais, sendo a contaminação por metais pesados e por gases de efeito estufa fatores de grande preocupação.

O tratamento de efluentes contaminados por metais pesados apresenta grande dificuldade e na maioria das vezes, gera grandes custos aos responsáveis, fazendo com que em alguns casos este tratamento seja realizado de maneira inadequada.

Uma das maneiras mais eficientes na remoção destes poluentes é por meio da adsorção, sendo o adsorvente mais utilizado o carvão ativado, porém este possui alto custo, o que diminui sua atratividade. A utilização de biomassa residual como adsorvente é uma opção de baixo custo e que após perder sua utilidade como adsorvente, pode ser empregado na geração de energia.

O Pb é um dos metais mais utilizados na indústria, principalmente na fabricação de baterias e na indústria química. Quando estes resíduos são tratados de forma inadequada pode causar vários prejuízos, tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. Assim é necessário que se desenvolvam técnicas de tratamento que sejam eficientes e de baixo custo.

Outro fator de grande preocupação para a sociedade é a escassez de combustíveis fósseis. Isso faz com que ocorra a procura por fontes de energia alternativas, sendo a biomassa uma das únicas fontes de energia renovável capaz de substituir os combustíveis fósseis, sem que haja grandes modificações nas tecnologias utilizadas.

A biomassa é um material que pode ser utilizado em diversas atividades e seu resíduo pode ser empregado no tratamento de efluentes líquidos e na geração de energia elétrica. Ela é uma das maiores fontes de energia, disponível nas áreas rurais, agroindústrias e em resíduos sólidos urbanos. Portanto, o uso da biomassa, além de oferecer vantagens ambientais nos tratamentos de efluentes e na emissão zero dos gases de efeito estufa traz benefícios econômicos com a geração de

energia.

A madeira de pinus é amplamente cultivada e consumida nas regiões sul e sudeste do Brasil, pois é uma planta de crescimento rápido e adaptada ao clima desta região. O pinus é utilizado principalmente na construção civil, moveleira e de celulose, resultando em uma grande geração de resíduos que normalmente são destinados a aterros sanitários, porém possuem um grande potencial energético.

Na indústria, a biomassa é utilizada principalmente na geração de energia térmica em caldeiras, já nos domicílios é utilizada no aquecimento de residências e no preparo do alimento. Assim, a maior aplicação da biomassa é na geração de energia térmica.

Outra forma de aproveitar a energia da biomassa é por meio da conversão térmica, na qual a técnica mais utilizada é a tecnologia de gaseificação, esta converte a biomassa em um gás, mais conhecido como gás de síntese que pode ser utilizado para geração de energia elétrica em motores de combustão interna, turbinas e outros equipamentos que são compatíveis com o gás.

Uma das grandes vantagens da produção de energia elétrica por meio da queima do gás de síntese é que esta tecnologia pode ser aplicada em qualquer lugar que haja matéria prima disponível, possibilitando a geração de energia em lugares nos quais a rede elétrica não chega, podendo suprir a necessidade energética de pequenas comunidades ou propriedades isoladas.

Este trabalho integra solução para a crise energética e poluição ambiental, possibilitando a recuperação de metais pesados e aproveitando o potencial energético de alguns resíduos, viabilizando economicamente o processo.

Este estudo tem como objetivos avaliar o desempenho de madeira residual de *pinus* como adsorvente na remoção de chumbo em uma solução aquosa de nitrato de chumbo; avaliar o desempenho deste mesmo *pinus* na geração de gás de síntese em um gaseificador do tipo co-corrente.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 METAIS PESADOS

#### 2.1.1 Contaminação por metais pesados

A rápida industrialização, juntamente com uma inadequada gestão ambiental em diversos países, levou à poluição em larga escala. Os principais agentes poluentes são os produtos químicos que no ambiente representam um risco significativo para a qualidade dos solos, plantas, águas naturais e a saúde humana e animal (Gowd *et al.*, 2010).

No Brasil, o aumento do consumo e da exportação de carne incentivou o aumento da produção, fazendo com que os processos se tornaram cada vez mais eficientes, porém um dos principais pontos negativos foi o aumento na geração de dejetos que na maioria das vezes, é utilizado na agricultura com a finalidade de aumentar a produção (Scolari, 1997). De acordo com Celso *et al.*, (2008) a aplicação constante de dejetos suínos pode causar a contaminação do solo com metais pesados.

Muitos metais como Zn (zinco), Cu (cobre) e Se (selênio) são elementos essenciais para o crescimento normal de plantas e organismos vivos. No entanto, altas concentrações destes podem se tornar tóxicas. Outros metais como Pb (chumbo) ou Cr (Cromo), que não estão incluídos no grupo de elementos essenciais, podem ser tolerada pelo ecossistema em baixa concentração, mas torna-se prejudicial em concentrações mais elevadas (Robinson, 2006)

Os metais pesados apresentam a possibilidade de danificar toda e qualquer atividade biológica. Por isso, cada organismo demonstra um tipo de resposta biológica diferente à contaminação (Ramos e Costa, 2004).

São considerados metais pesados todo elemento que possui massa específica maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou que tenham número atômico superior a 20 (Barceló, J e Poschenrieder, 1992), sendo os principais o cádmio (Cd) que possui número atômico 48 e densidade  $8,64 \text{ g cm}^{-3}$ ; o chumbo (Pb), com número atômico 82 e densidade  $11,35 \text{ g cm}^{-3}$ ; o cromo (Cr) que possui número atômico 24 e

densidade  $7,18 \text{ g cm}^{-3}$  e o mercúrio (Hg) com número atômico 80 e densidade  $13,55 \text{ g cm}^{-3}$ .

De acordo com a NBR 9800/1987, os limites de metais pesados presentes em efluentes líquidos industriais lançados no sistema público de coleta de esgoto são: Cd:  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ; Pb:  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ; Cr total:  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Hg:  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Para o Ministério do Meio Ambiente (2011), no que diz respeito ao lançamento de efluentes em corpos de água, o limite para o lançamento é: Cd:  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ; Pb total:  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ; Cr hexavalente:  $0,1 \text{ mg}$ ; Cr trivalente:  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Hg total:  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ .

A contaminação do solo é um problema em varias partes do mundo. A maioria dos especialistas reconhece que os dados disponíveis são insuficientes para avaliar certos parâmetros, tais como a área total de superfície contaminada por classe de contaminantes, a porcentagem da população exposta à contaminação e o dano ambiental causado pelos sítios contaminados (CEC, 2002).

Em alguns países industrializados, os solos estão contaminados com metais pesados, devido à deposição atmosférica, aplicação do lodo de esgoto contaminado e utilização indiscriminada de fertilizantes e pesticidas. Uma das alternativas para mitigar tais danos é através da fitorremediação, que consiste na extração dos poluentes pelas plantas. Sendo esta é uma opção ambientalmente saudável para a contaminação dos solos que cobrem grandes áreas (Brown et al., 1994).

### **2.1.2 Remoção de metais pesados**

As plantas têm sido reconhecidas como “fígados verdes”, agindo como um dissipador para os contaminantes ambientais, um contrapeso ambiental à geração de fontes antropogênicas de substâncias orgânicas sintéticas e metais pesados, que se concentram na cadeia alimentar com os potenciais efeitos prejudiciais sobre a saúde do ser humano (RASKIN et al., 2001).

Na última década, a fitoextração tem recebido muita atenção da comunidade científica. Esta técnica tem como objetivo limpar os solos contaminados por metais pesados, induzindo plantas para acumular os contaminantes nas partes superiores por adição de agentes quelantes ao solo. A biomassa rica em metal poderia, então, ser removida e armazenada em uma área onde ela não representa um risco para o ambiente, como um aterro selado ou incinerador. (Keller et., al 2005)

A fitorremediação tornou-se uma solução atrativa para a remediação do solo devido a algumas vantagens, incluindo a conservação da estrutura do solo e menor impacto do que as alternativas tradicionais da engenharia, bem como aspectos econômicos favoráveis, entre outros (Raskin *et al.*, 2001)

Contudo, a absorção de metais pesados pelas plantas é limitada pela solubilidade e o transporte do sistema radicular. A fim de resolver este problema tem sido usado agentes de complexação para auxiliar a fitoextração de metais aumentando sua solubilidade (ABREU, 2009). Porém, mesmo que seja encontrado um agente quelante eficaz, de baixo custo e biodegradável, a lixiviação destes em águas receptoras ainda é uma preocupação ambiental (ROBINSON, 2006).

A utilização de quelante mostrou ter um potencial de aumentar a biodisponibilidade dos metais pesados no solo e aumentar a capacidade das raízes em absorvê-los e armazená-los no caule e nas folhas. Uma das principais desvantagens deste método é a lixiviação dos metais pesados. Outro sistema que tem dado resultados satisfatórios é a subirrigação-drenagem para lidar com o problema da lixiviação de metais pesados. Esta técnica, no entanto, é muito dispendiosa e diminuem a eficiência da fitorremediação (Evangelou *et al.*, 2007).

A utilização de quelante pode trazer alguns inconvenientes como a toxicidade para a biologia do solo e plantas, além da sua lenta taxa de degradação. Nos últimos anos o EDDS (ácido dissuccínico etileno-diamina) recebeu alguma atenção devido à sua maior taxa de degradação e de suas fortes características quelantes, embora sua taxa de biodegradação varie amplamente, dependendo das condições examinadas (Evangelou *et al.*, 2007).

Os efeitos da contaminação do solo são muito diversos e de grande alcance em suas consequências. Uma vez contaminado, algumas funções do solo podem ser prejudicadas, incluindo a produção de alimentos pela agricultura orgânica. A Agência Europeia de Meio Ambiente estimou que os custos totais para a limpeza de sítios contaminados na Europa esta entre 2,3 e 207,9 bilhões de euros por ano. Esta grande diferença entre o menor e o maior custo, mostra como é difícil quantificar os gastos para remediação da contaminação do solo e mostrar a disparidade entre os casos de teste (CEC, 2002).

Atualmente, uma das melhores alternativas para tratamento de resíduos contaminados por metais pesados é a adsorção por carvão ativado, porém seu custo

é muito elevado. Assim, muitos pesquisadores estão procurando alternativas de baixo custo. Nos últimos anos, pesquisas indicam que alguns biomateriais naturais, incluindo produtos agrícolas e subprodutos podem acumular altas concentrações de metais pesados por meio da adsorção (Kumar e Bandyopadhyay, 2006). Segundo estas pesquisas, a utilização de biomateriais no tratamento de efluentes contaminados se mostrou atraente.

### 2.1.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A posterior remoção das moléculas da superfície é chamada dessorção, o processo de dessorção pode ocorrer com a modificação da temperatura, pressão, acidez do meio, entre outros (Masel, 1996).

A adsorção depende da área superficial e do tamanho dos poros em relação à dimensão de material adsorvido (Alves 2005). O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é mantida na superfície (HOMEM, 2001).

Celso *et al.* (2009) obteve remoção de mais de 50% de metais pesados presentes em soluções contaminadas, utilizando como adsorvente biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) que mostrou possuir capacidade de adsorção e remoção dos metais Cd, Pb, Cr, Cu e Zn.

Em trabalho realizado por Feng e Aldrich (2004) foram obtidos bons resultados de remoção de metais pesados utilizando como adsorvente alga marinha, com a adsorção de aproximadamente 90 mg de Cu, 235 mg de Pb e 83 mg Cd para cada grama de alga.

Para Calfa, (2007) e Marczewski, (2002) a adsorção pode ser classificada de acordo com:

- A energia (força de adsorção): física com força relativamente fraca, reversível, fortemente dependente da temperatura e da pressão, geralmente, ocorre em várias camadas (multicamadas); Química fortemente ligada, praticamente

irreversível e ocorre a baixas temperaturas e pressões sendo basicamente em uma única camada (monocamada).

- A mobilidade: localizada, com barreiras de alta energia entre sítios adjacentes na superfície. Porém, em altas temperaturas, este tipo de adsorção pode se tornar o tipo móvel ou parcialmente móvel. O móvel geralmente ocorre com adsorção física em superfícies com barreiras de baixa energia entre sítios adjacentes na superfície. Parcialmente móvel ocorre a adsorção física com barreiras de energia moderada entre sítios adjacentes na superfície.

- Pelo sistema de adsorção: adsorção de gás, todos os componentes estão na fase gasosa; adsorção de líquidos, numa mistura ou solução líquida alguns componentes podem ser solutos que ocorrem naturalmente na fase gasosa ou sólida; adsorção de soluto, moléculas ou íons de uma fase líquida adsorvidos.

- Pelo número de componentes: adsorção de um componente, um gás ou vapor; solução de um soluto; adsorção de vários componentes, mistura de gases; solução com mais de um soluto.

#### **2.1.4 Chumbo (Pb)**

O chumbo (Pb) é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade. Massa específica de  $11,37 \text{ g cm}^{-3}$ , baixo ponto de fusão ( $327^\circ\text{C}$ ), massa atômica de  $207,2 \text{ g mol}^{-1}$  e ponto de ebulição a  $1.717^\circ\text{C}$ , emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. Tem demonstrado ser um excelente metal quando usado para proteger da corrosão atmosférica devido a sua rápida oxidação superficial em forma de película de óxido, formando o protóxido de chumbo (DNPM, 2001).

O chumbo tem a propriedade singular de absorver radiações de ondas curtas como as produzidas pelos raios-X. Possui, também, boas propriedades de antifricção a certas ligas. As características demonstradas e a facilidade de combinar com outros elementos, fazem do chumbo um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como sob a forma de composto, sendo um dos principais metais do grupo dos não-ferrosos (DNPM, 2001).

O Chumbo é um metal pesado potencialmente tóxico, tem atraído cada vez mais atenção por sua ampla distribuição e potencial risco para o meio ambiente. A

contaminação de Pb em solos pode causar mudanças nos microrganismos presentes no solo e suas atividades, resultando na deterioração da fertilidade do solo afetando diretamente o rendimento e qualidade de alimentos, como o arroz (LIU et al., 2003).

A toxicidade do chumbo gera desde efeitos claros, ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos. Estes últimos envolvem vários sistemas de órgãos e atividades bioquímicas. Nas crianças, os efeitos atingem o sistema nervoso, enquanto que nos adultos, com exposição, podem causar problemas com a neuropatia periférica e a nefropatia crônica. Outros órgãos afetados pela intoxicação do chumbo são os sistemas gastrintestinal e reprodutivo (Casarett e Doull's, 2008).

## 2.2 BIOMASSA E ENERGIA

O rápido desenvolvimento da tecnologia e da industrialização tem afetado a humanidade de varias maneiras, deixando algumas preocupações como o esgotamento dos recursos energéticos fósseis e a deterioração do meio ambiente (Alimuddin *et. al*, 2010).

A maior parte da demanda mundial de energia depende dos combustíveis fósseis que, apesar de existir uma reserva abundante, com o aumento no consumo, em algumas décadas, este combustível poderá se tornar escasso. Muitos engenheiros e cientistas concordam que a solução para estes problemas é substituir o sistema de combustíveis fóssil existente, pelo sistema de energia por hidrogênio (VEZIROĞLU; ŞAHİN, 2008).

Há um consenso entre pesquisadores e governos que a atual matriz energética no mundo deva ser modificada visando à redução na dependência dos combustíveis fósseis, principalmente carvão, petróleo e gás natural, que em 2013 correspondiam à aproximadamente 81,6% do consumo energético mundial (IEA, 2014).

Nos últimos anos foram desenvolvidos muitos processos de obtenção de energia renovável como a energia solar, eólica, dos oceanos, geotérmica e bioenergia. Muitos cientistas acham que o desenvolvimento de energia renovável pode aliviar problemas ambientais atuais (Chang *et. al* 2011).

A biomassa é uma fonte de energia abundante a nível mundial, que inclui

madeira e resíduos sólidos urbanos e está sendo investigada em vários países como um recurso renovável potencialmente significativo (Cohce *et al.*, 2010).

Em comparação com outras fontes de energia, a biomassa é uma fonte de energia limpa, pois não libera emissões líquidas de CO<sub>2</sub>, já que todo dióxido de carbono liberado durante a utilização é fixado pela fotossíntese durante o crescimento da biomassa. Esta fonte de energia pode ser utilizada de varias formas, sendo uma delas é a conversão em combustível gasoso por meio do processo termoquímico (Kruse; Gawlik, 2003).

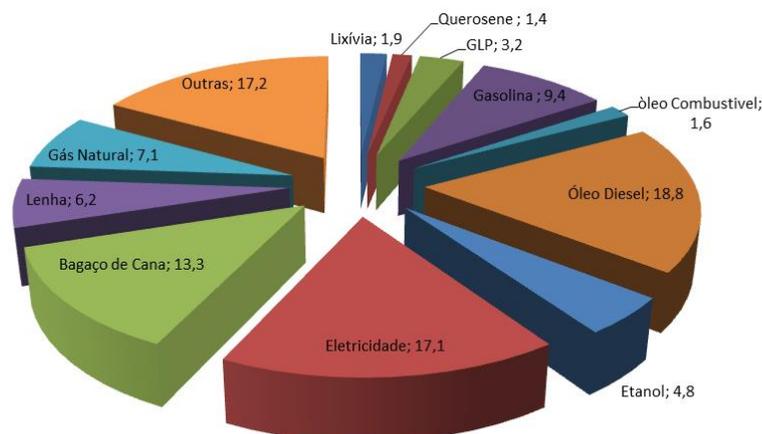
### **2.2.1 Matriz energética no Brasil e no Mundo**

A Energia é um fator essencial no desenvolvimento econômico, cultural e social de todos os países e deve ser assegurada sua disponibilidade para todas as pessoas, para que o desenvolvimento ocorra de forma proporcional.

De acordo com EPE (2014) em 2013, a oferta interna de energia no Brasil foi de 196,2 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), um aumento de 4,5 % quando comparado com o ano anterior e o consumo de energia elétrica foi 3,6 % maior. No mesmo período houve um aumento de 2,3% no Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil. Porém, a produção de energia hidráulica teve uma redução de 5,6%, ocasionando um recuo de 84,5% para 79,3% na participação da energia renovável na matriz energética brasileira, mostrando como este setor é vulnerável às variáveis ambientais.

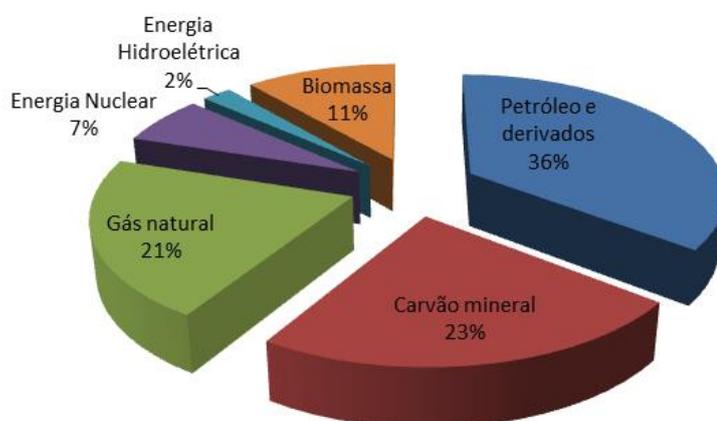
O recuo na produção das hidroelétricas foi compensado com o aumento na produção de energia por meio especialmente das usinas movidas a carvão mineral (+75,7%), gás natural (+47,6%) e bagaço de cana (+19,2%) (EPE, 2014).

De acordo com a Figura 1, 41% da matriz energética do Brasil é composta de fontes renováveis, sendo uma das maiores do mundo.



**Figura 1-** Distribuição da matriz energética brasileira. (EPE, 2014)

A Figura 2 mostra a matriz energética mundial no ano de 2009, no qual o petróleo e seus derivados representam 36% da energia consumida, seguido pelo carvão mineral com 23%, já a energia por hidroelétrica e biomassa juntas possuem apenas 13% da matriz energética mundial.



**Figura 2 -** Distribuição da matriz energética mundial. (IEA, 2012)

O desempenho da economia de países emergentes como a China e a Índia ocasionou um aumento rápido no consumo de petróleo, gás natural e carvão. O aumento na demanda de combustíveis fósseis, aliado à instabilidade política nas principais regiões produtoras de petróleo e gás natural e às graves mudanças ambientais causadas pelas emissões de gases causadores do efeito estufa, traz

preocupações sobre a oferta de energia e seu impacto nos preços (CNI, 2007).

A utilização da biomassa residual como fonte de energia esta se tornando cada vez mais comum, como, por exemplo, os pallets ou briquetes estão sendo amplamente utilizados para o mercado residencial de biomassa, pois oferece a possibilidades de sistemas mais automatizados e otimizados, com maior eficiência de combustão e menos produtos de combustão incompleta (Boman et al., 2004).

### **2.2.2 Biomassa**

A biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, representando 15% do consumo mundial, sendo que nos países em desenvolvimento este percentual sobe para 38% do consumo de energia primária (Saxena *et. al* 2008).

A geração de energia por biomassa é considerada limpa, pois tem conteúdo desprezível de enxofre, nitrogênio e cinzas, resultando em emissões com baixa concentração dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), quando comparados com os combustíveis fósseis convencionais. Outro fator é a emissão líquida de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), pois o CO<sub>2</sub> emitido na queima da biomassa é reciclado nas plantas por meio da fotossíntese (QI, 2007)

A maior quantidade de energia produzida pela biomassa é derivada de resíduos de madeira (64%), seguido de resíduos sólidos urbanos (24%), resíduos agrícolas (5%) e gases de aterro (5%) (Balat, 2009).

As tecnologias empregadas nas fontes energéticas renováveis são maduras o suficiente para serem aplicadas comercialmente, mas somente a biomassa é utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica, pois possui flexibilidade tanto para a produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transportes. A biomassa utilizada na produção energética tem origem principalmente em resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, industriais e florestais. Apesar de apresentarem diferentes tecnologias para o processamento e transformação de biomassa em energia, existem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva (Cortez et al., 2004).

A biomassa pode ser utilizada na geração de energia em lugares isolados, que não estão ligados com a rede de energia ou cujo transporte de combustível é custoso. As fontes de biomassa incluem resíduos de poda de arvores, resíduos de

madeireiras, resíduos de aterros sanitários, resíduos de culturas agrícolas, dejetos de animais, culturas energéticas e lodo de estação de tratamento de água e esgoto (CBA, 2004).

A biomassa é uma fonte de energia renovável que pode ser derivada tanto de organismos vivos quanto de organismos mortos, podendo ser de origem animal ou vegetal. A biomassa vegetal consiste principalmente de celulose, hemicelulose, lignina, e uma pequena quantidade de compostos inorgânicos. A biomassa pode ser encontrada tanto na forma sólida como na líquida, e normalmente consiste de um polímero complexo de carbono, oxigênio, hidrogênio e com pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e elementos inorgânicos. (Boman, *et al.*, 2004; Mckendry, 2002).

A conversão de biomassa em energia - denominado de bioenergia - abrange uma ampla gama de diferentes tipos e fontes de biomassa, opções de conversão, de uso final aplicações e os requisitos de infraestrutura. Em cada caso, a matéria-prima de biomassa deve ser colhida ou recolhida, transportada e armazenada de forma adequada, antes da conversão na forma de energia escolhida (Mckendry, 2002).

Existem várias opções de processamento de conversão da biomassa em formas úteis de energia. Os principais fatores que determinam o processo de conversão são o tipo de biomassa; a forma desejada de energia; normas ambientais e condições econômicas (Mckendry, 2002). A conversão de biomassa em energia é realizada utilizando-se três principais tecnologias de processo: termoquímicos, bioquímico ou biológico e extração mecânica.

### **2.2.3 *Pinus elliottii* (*Pinus*)**

*Pinus elliottii* é uma conífera do gênero *pinus*, da família botânica das *Pináceae*. São plantas lenhosas, possuem altura que pode variar de 30 a 50 m. Possui tronco reto e cilíndrico e copa em forma de cone, suas folhas são na forma de acículas, agrupadas em fascículos, é caracterizada pela produção de resina em todos os seus gêneros (Balloni, 2009). De acordo com IPEF (2013) atualmente há cerca de dois milhões de hectares de *Pinus* plantados no Brasil, com produtividade média variando de 18 a 28 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup>.

Nativa do sudeste dos EUA, o *Pinus* foi amplamente cultivado em plantações subtropicais do Brasil, Índia e China sendo usada principalmente na produção de resina e na indústria moveleira, e no Brasil são encontradas principalmente nas regiões Sul e Sudeste (Kronka, 2005).

A Tabela 1 apresenta as principais características da madeira de *Pinus*.

**Tabela 1-** Características químicas da madeira de *Pinus*

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	
Matéria seca (%)	89,60
Holocelulose (%)	68,80
Lignina insolúvel (%)	28,00
Lignina solúvel (%)	0,22
Teor de extrativos (%)	3,00
Teor de cinzas (%)	0,41
Poder calorífico superior (kcal/kg)	4.323

FONTE: (Baloni, 2009)

Uma parte da madeira produzida no Brasil é destinada para a construção civil e o tipo de madeira utilizada depende da disponibilidade desta em cada estado, sendo que na região Sul as espécies de madeira mais utilizadas são o *pinus* e o eucalipto. De acordo com Pinto (1999), o Brasil produz de 230 a 660 kg/hab/ano de resíduos da construção civil, e, deste total, 1,19% é composto de madeira, resultando na produção de 2,74 a 7,85 kg/hab/ano de madeira residual da construção civil no Brasil, o que representa uma produção que pode passar dos 1,5 milhões de toneladas por ano.

### 2.3 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA.

Existem três processos principais que são usados na conversão termoquímica da biomassa, sendo eles: a combustão, pirólise e gaseificação.

#### 2.3.1 Combustão

Combustão ou queima de biomassa: É usado amplamente para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica ou

eletricidade.

A combustão de biomassa produz gases quentes com temperaturas em torno de 800-1000 °C, praticamente qualquer tipo de biomassa pode ser utilizada, mas, na prática, a combustão é possível apenas para a biomassa com um teor de umidade abaixo de 50%, caso não tenha este teor a biomassa deve ser pré-seca, entretanto a biomassa com alto teor de umidade é mais adequada para processos de conversão biológicos (Loeser e Redfern, 2008; ).

A queima da biomassa ocorre em um ambiente rico em oxigênio e tem sido um dos métodos tradicionais para a geração de calor ou eletricidade. Podem ser utilizados vários materiais como madeira residual, resíduos agrícola (bagaço), resíduos da indústria de papel e celulose e resíduos sólidos urbanos, pois normalmente são de baixo custo, disponíveis em grandes quantidades e geralmente contêm um baixo teor de água para a combustão (Fiori et al., 2012).

Atualmente, diferentes sistemas a combustão, tais como caldeiras de grelha estão disponíveis para a produção de calor para uso industrial em larga escala (100-3000 MW) ou para o aquecimento urbano (<100 MW). Em regiões que podem exigir tanto calor quanto eletricidade, sistemas de cogeração também estão disponíveis pelo uso de turbinas a vapor (Loeser; Redfern, 2008).

Com a utilização de novas tecnologias, mais avançadas, a eficácia para a geração de energia pode ser muito maior, com emissões reduzidas e maior tolerância a diferentes tipos de biomassa. Embora esses sistemas de combustão avançadas possam oferecer potência comparável aos combustíveis tradicionais, a tecnologia não está neste momento economicamente viável devido aos custos envolvidos nas redes de distribuição e processamento (Demirbas, 2001; Mckendry, 2002)

A combustão pode não ser uma tecnologia limpa, pois podem ocorrer emissões tóxicas liberadas por alguns resíduos contaminados (por exemplo, resíduos sólidos municipais). Assim, as investigações e o desenvolvimento futuro desta tecnologia devem ser orientados para a melhoria na saída de energia, ampliando a gama de matéria-prima utilizável, reduzindo a emissão de poluentes nocivos (Srirangan et al, 2012).

### **2.3.2 Pirólise**

A pirólise é um processo térmico para a decomposição de biomassa na ausência de oxigênio em temperaturas que podem variar de 350 °C até mais de 800 °C. Os produtos finais da pirólise são determinados principalmente pela temperatura e pelo tempo de residência (Goyal et al., 2008).

A pirólise da madeira produz um grande número de substâncias químicas. Alguns destes com potencial de ser utilizados como substitutos para os combustíveis convencionais (Mohan et al., 2006).

De acordo com Mohan et al. (2006) existem três tipos de pirólise aplicadas, sendo elas: a pirólise lenta, a pirólise de moderada a rápida e a pirólise rápida. Os parâmetros de operação tais como a taxa de aquecimento, temperatura, tamanho de partícula e tempo de retenção determinam o resultado da pirólise. Pirólise lenta (também conhecido como pirólise convencional) da madeira tem sido usada para produzir carvão vegetal, enquanto que a pirólise rápida é empregada para a produção de bioóleos.

A composição principal de bioóleos produzidos por pirólise são ácidos orgânicos, ésteres, álcoois, cetonas, fenóis, aldeídos, alcenos, furfurais, açúcares e alguns produtos inorgânicos (Balat et al., 2009).

O Bioóleo possui várias vantagens ambientais em relação aos combustíveis fósseis, pois não possui emissões líquidas de CO<sub>2</sub> nem gases de efeito estufa em sua queima, podendo gerar créditos de carbono. A biomassa vegetal contém quantidades insignificantes de enxofre, portanto não há emissões de SO<sub>x</sub>. A combustão do bioóleo gera emissões de NO<sub>x</sub> 50% mais baixos do que o óleo diesel. Bioóleo também pode ser produzido localmente, consumindo grandes volumes de resíduos locais (Mohan et al., 2006).

### **2.3.3 Gaseificação**

A gaseificação de biomassa é um processo termoquímico que usa a oxidação parcial da matéria orgânica para produção de gás combustível conhecido como gás de síntese. O gás proveniente da gaseificação é composto principalmente de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), com pequenas quantidades de dióxido de carbono, água, metano, hidrocarbonetos e nitrogênio (Alves, 2010).

O gás de síntese é uma mistura de gases que ocorre por meio da oxidação parcial da biomassa sob temperaturas entre 800 a 900 °C. O gás produzido é considerado de baixo poder calorífico no qual produz cerca de 4 a 6 MJ para cada Nm<sup>3</sup> de gás gerado. O gás de síntese pode ser queimado diretamente com a finalidade da geração de energia térmica e pode ser usado como um combustível para motores a gás e turbinas a gás (Haryanto *et al.*, 2009).

A integração de gaseificação e combustão de recuperação do calor garante uma alta eficiência de conversão, com uma eficiência líquida que gira em torno de 40 a 50%. O gás também pode ser usado como matéria-prima na indústria químicos (Mckendry, 2002).

A gaseificação é uma tecnologia antiga a qual envolve um processo de combustão parcial de algum combustível carbonáceos resultando na geração de um gás combustível composto principalmente de monóxido de carbono, hidrogênio e metano. Quando o material de alimentação for biomassa pode ocorrer a formação de alcatrão (Perry, 1999).

A gaseificação da biomassa reciclada é uma importante tecnologia de produção de energia que causa impactos positivos ao meio ambiente, pois produz energia com emissões neutras de carbono, contribuindo para redução do efeito estufa (Kinto *et al.*, 2002).

Durante a gaseificação, as principais reações que ocorrem são exotérmicas de oxidação e endotérmicas de redução e envolvem fases sólida e gasosa.

De acordo com Franco *et al.* (2003), as reações de gaseificação ocorrem simultaneamente e são descritas pelas equações de 1 a 7.

Reações Heterogêneas gás-sólido:

Oxidação do carbono,  $\Delta H$  (kJ/mol)



Reação de Boudouard:



Reação gás água:



Formação de metano:



Reações homogêneas (fase gasosa)



### 2.3.3.1 História da gaseificação

A gaseificação surgiu na última década do século 18 e no início do século 19 em processos de destilação seca utilizando materiais orgânicos, tendo como finalidade a iluminação pública. Ainda no século 19 até meados do século 20, foram desenvolvidos outros métodos para construção de gaseificadores, os chamados modelos Bishoff e Siemens que produziam o gasogênio utilizado para alimentar veículos durante a Segunda Guerra, no qual mais de um milhão destes veículos foram construídos (Reed *et al.*, 1999).

Em 1790 já existia a produção de gás energético utilizando carvão e madeira, este gás era utilizado principalmente para a iluminação nas ruas, calefação, produção de vapor nas indústrias e operação de máquinas no setor agrícola (Demirbas, 2001).

Apesar de ter surgido no final do século XVIII foi durante a II Guerra Mundial que a gaseificação teve seu primeiro apogeu, devido à escassez do petróleo. Os pequenos gaseificadores móveis de tipo co-corrente, chamados gasogênios, eram

utilizados em veículos de uso urbano, caminhões, barcos, motores estacionários e máquinas agrícolas entre outros, que utilizavam madeira e carvão como combustível (ÁNGEL, 2009).

A gaseificação teve seu segundo apogeu na primeira década de 1970 devido à crise do petróleo aliado as questões relacionadas ao aquecimento global causado pela queima de combustíveis fósseis. Com isso, houve um aumento em investimentos para novas tecnologias sobre recursos renováveis e sustentabilidade. A partir desse período, houve um interesse maior por parte dos governos e de empresas privadas no processo e no desenvolvimento da gaseificação (Prins, 2005).

## 2.4 TIPOS DE GASEIFICADORES

Atualmente existem dois tipos de gaseificadores que mais são comercializados sendo eles o gaseificador de leito fixo e o de leito fluidizado. Os gaseificadores de leito fixo podem ser divididos em gaseificadores contracorrente e co-corrente e os gaseificadores de leito fluidizado são divididos em fluidizado circulante e fluidizado borbulhante (Saxena et al., 2008).

### 2.4.1 Gaseificadores de leito fixo.

Neste tipo de gaseificador o material de alimentação se move por ação da gravidade, sendo esta uma das técnicas mais utilizadas na conversão de quantidades relativamente pequenas de biomassa e sua temperatura de operação gira em torno de 1000 °C. Normalmente os gaseificadores de leito fixo são empregados para alimentação de motores geradores de combustão interna, em sistemas de capacidade entre 100 kW e 10 MW (Mckendry, 2002).

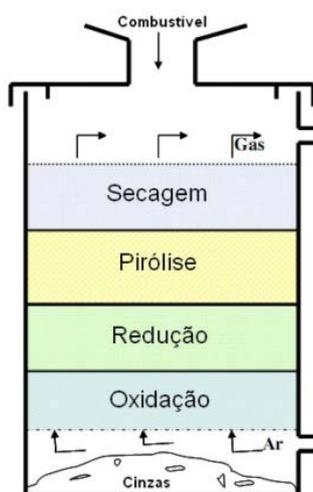
#### 2.4.1.1 Gaseificadores contracorrente

Os gaseificadores de fluxo contracorrente são também conhecidos como gaseificadores de fluxo ascendente. Estes gaseificadores possuem um baixo rendimento e são de difícil manuseio, a geração de grandes quantidades de

umidade e de cinzas são os principais problemas encontrados, mas produzem poucas quantidades de vapor de alcatrão e material particulado, por este motivo o gás produzido é indicado para queima em motores de combustão interna (Quaak *et al.*, 1999).

A gaseificação de fluxo ascendente é utilizada principalmente para a queima de carvão e foi um dos primeiros modelos construídos, sendo um dos projetos mais simples existentes. É utilizado principalmente na calcinação em indústrias de cal (CaO). No gaseificador de fluxo ascendente, o material de alimentação é introduzido pelo topo do gaseificador, passando lentamente pelo corpo que é dividido em quatro zonas principais, sendo elas a secagem, a pirólise, a gaseificação e a combustão (Apolinario, 2006).

Como se pode observar na Figura 3, os gases gerados nas zonas de secagem e pirólise são direcionados ao gás do produto final, o que impede reações de decomposição secundárias e, por este motivo, os gases produzidos contêm elevados teores de óleos e alcatrões, porém possui pequenas quantidades de partículas devido à baixa velocidade do gás. O gás gerado no processo sai com temperaturas que variam de acordo com o material de alimentação utilizado. Quando utilizado biomassa como material de alimentação a temperatura situa-se na faixa de 80 e 300 °C, e quando for carvão a temperatura pode variar entre 300 e 600 °C (Opet Finland, 2002).



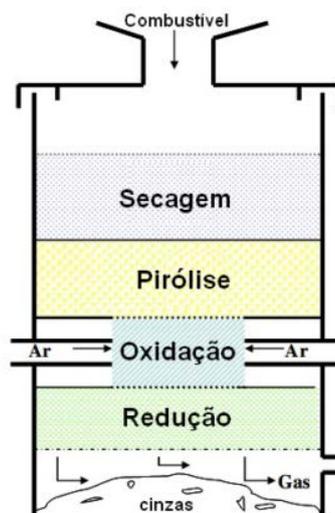
**FIGURA 3** - Gaseificador contracorrente (Ciferno, 2002)

#### 2.4.1.2 Gaseificadores co-corrente

Também chamados de gaseificadores de fluxo descendente, os gaseificadores co-corrente assim como os gaseificadores contracorrente produzem gases com baixos teores de alcatrão e de material particulado e pouco rendimento e dificuldade de manuseio, sendo a umidade e as cinzas problemas comuns. Seus gases são indicados para queima em motores de combustão interna.

De acordo com a Figura 4, o material de alimentação e o fluxo de ar movimentam-se na mesma direção. O gás de síntese passa pela zona de combustão antes de sair do gaseificador, causando a ativação parcial do craqueamento do alcatrão que se forma durante a gaseificação, em consequência, ocorre a geração de um gás com menores teores de alcatrão, mas com percentual maior de partículas, quando comparado aos gaseificadores de fluxo ascendente. A eficiência do gaseificador é menor, pois muita energia fica retida nos gases de saída, que normalmente possuem temperaturas que variam entre 900 e 1000 °C (Mckendry, 2002).

Este processo ocorre em dois estágios; no primeiro processo o agente de gaseificação é alimentado por meio de bicos orientados no sentido radial, direcionado ao centro e este processo é responsável pela queima parcial do combustível, gerando energia para as próximas etapas do processo, que são a secagem e a pirolise, e estas ocorrem acima da zona de combustão. No segundo estágio ocorre a destruição parcial do alcatrão com o objetivo de eliminá-lo ou reduzir o seu teor abaixo de 75 mg/Nm<sup>3</sup>. Este processo ocorre por meio da injeção de ar por bicos orientados para a parede evitando que haja “by pass” de alcatrão por alguma zona morta entre os bicos e próxima da parede. Na parte mais alta do segundo estágio ocorre nova oxidação parcial, seguida de etapas endotérmicas, inclusive com reações de reforma catalítica tanto com vapor de água como com dióxido de carbono (Termoquip LTDA, 2007).



**FIGURA 4** - Gaseificador co-corrente (Ciferno, 2002)

#### 2.4.2 Gaseificadores de leito fluidizado

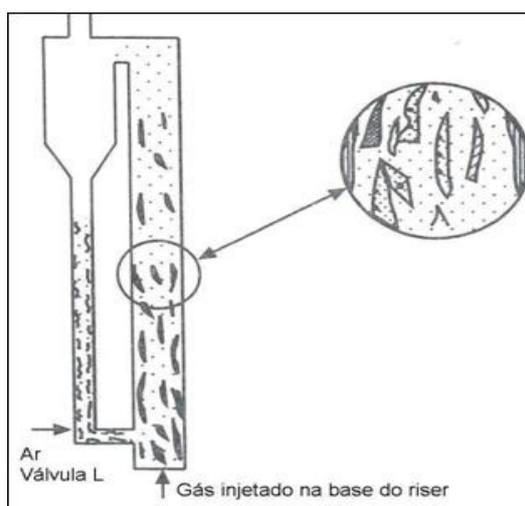
Nos gaseificadores do tipo fluidizado emprega-se junto com o material de alimentação o material fluidizante, que arrasta consigo a biomassa, aumentando a superfície de contato e isso faz com que melhore a velocidade de reação. Este tipo de gaseificador é mais flexível quanto às características do material de alimentação, aceitando biomassa com mínimas necessidades de processamento anterior à alimentação. Outra vantagem é a facilidade de manuseio e, por este motivo, é o modelo mais empregado em grandes instalações, porém os custos operacionais são maiores, quando comparados com o gaseificador de leito fixo, e outra desvantagem é a quantidade de material particulado que é arrastado junto com o gás (Saxena et al., 2008).

Os gaseificadores de leito fluidizado também conhecidos como gaseificadores Winkler surgiram antes da Segunda Guerra Mundial e tinham a finalidade de gaseificar grandes quantidades de carvão mineral, sendo mais tarde adotado pelas indústrias químicas e petroquímicas para craqueamento catalítico de hidrocarbonetos (CENBIO, 2002).

##### 2.4.2.1 Gaseificador de leito fluidizado circulante

No de leito circulante, resultado de projeto mais recente, o material atravessa em velocidade mais alta (7 a 10 m/s), permitindo melhor mistura do ar com o combustível a ser gaseificado. Nos gaseificadores de leito fluidizado circulante as partículas arrastadas pelos gases são enviadas de volta para o leito por um ciclone, mantendo-se em circulação como demonstrado na Figura 5. Opera próximo ao regime de transporte pneumático e possui uma maior conversão de carbono, pelo maior tempo de residência das partículas (CENBIO, 2002)

Como pode ser observado da Figura 5, em um leito fluidizado circulante, as partículas sólidas entram na coluna principal e encontram um fluxo de ar ascendente que as transporta em direção ao ciclone. Nesse dispositivo, as partículas são separadas da corrente de gás, retornando ao fundo da coluna principal, formando um ciclo (YANG, 2003).



**FIGURA 5** - Gaseificador de leito fluidizado circulante (Yang, 2003)

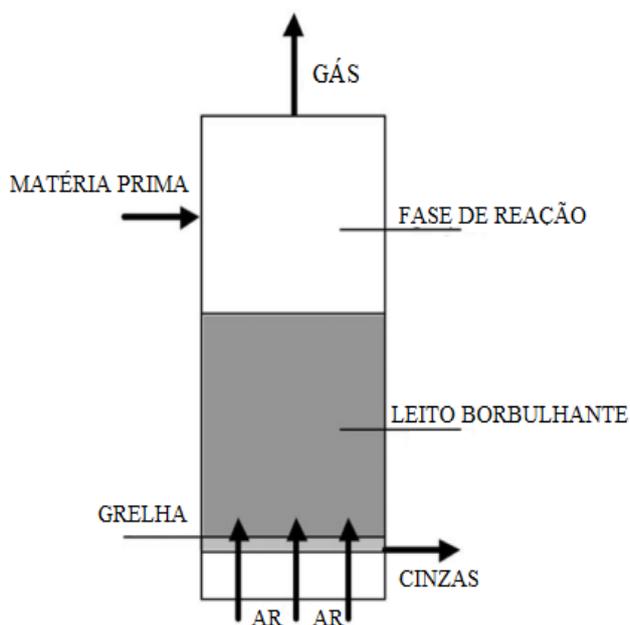
#### 2.4.2.2 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

O gaseificador de leito borbulhante foi o primeiro gaseificador de leito fluidizado a ser projetado, com velocidade de 1 m/s. Nos gaseificadores borbulhantes as partículas arrastadas pelo processo não são enviadas de volta para o leito. A alimentação de biomassa é feita diretamente na zona do leito (CENBIO, 2002)

Este processo consiste na introdução de ar ou oxigênio ou vapor no fundo de um recipiente contendo finas partículas de areia e alumina, que funcionam como

material fluidizante. De acordo com a Figura 6, o material de alimentação é introduzido acima da grelha num leito móvel de material granulado, este material passa pelo processo de pirolise em leito quente, formando carvão com componentes gasosos. A temperatura é mantida na faixa de 700 a 900 °C, produzindo gás com pouca concentração de alcatrão devido ao contato com o material quente do leito (Quaak *et al.*, 1999).

O gaseificador de leito borbulhante produz um gás uniforme com temperatura constante, e o tamanho do material de alimentação pode ser bem variável. Devido ao material fluidizante as taxas de transferência de calor são altas, resultando em uma conversão de aproximadamente 70%. A principal desvantagem da gaseificação com leito borbulhante é a formação de caminhos preferenciais causados pela passagem do gás. (Mckendry, 2002)



**Figura 6** - Esquema de um gaseificador de leito borbulhante (Quaak *et al.*, 1999).

### 3. MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gaseificação de Biomassa e Micro geração de Eletricidade, localizado na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) campus de Cascavel PR.

O material adsorvente utilizado neste experimento foi madeira residual de *pinus*, esta foi obtida em depósitos de resíduo da construção civil, no município de Missal-PR. Este material foi escolhido devido a sua disponibilidade e por ser muito utilizados na região sul e sudeste do Brasil.

Na primeira parte do experimento, o material de alimentação foi utilizado como adsorvente em solução contendo nitrato de chumbo ( $Pb(NO_3)_2$ ), a fim de determinar o seu potencial de adsorção. A madeira ficou retida em solução por 72 horas para se atingir o máximo de eficiência, já que o material utilizado como adsorvente possui um tamanho maior do que o descrito em literatura e a solução não esta sob agitação.

Após a retirada do material da solução este foi seco em estufa a 65°C para remoção do excesso de umidade, após secagem em estufa o material foi armazenado em recipientes de polímero sintético aberto.

Na caracterização do material, avaliou-se a umidade, poder calorífico e potencial de adsorção de água pela madeira.

Para determinação da umidade uma pequena parcela do material foi coletada e pesada em balança analítica com erro de 0,0001 g, após a pesagem, o material ficou em estufa a 105 °C ( $\pm 0,5$  °C) até atingir peso constante, retirado e pesado novamente.

Para determinação do poder calorífico foi utilizado uma amostra do material seca em estufa a 105 °C ( $\pm 0,5$  °C) até peso constante, após a secagem do material foi determinado o poder calorífico utilizando uma bomba calorimétrica da marca Digital Data Systems modelo E2K com precisão na temperatura de 0,000006 °C. O aparelho forneceu o poder calorífico superior (PCS) e por meio deste pode-se calcular o poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico útil (PCU).

Para determinação da capacidade de adsorção de água pela madeira foi utilizando amostras do material que foram previamente secas em estufa a 65°C até peso constante, em seguida as amostras foram mantidas em água destilada por 96 h e pesadas novamente.

Após a caracterização, o material foi introduzido no gaseificador para produção do gás de síntese. O gaseificador utilizado nos experimentos foi de leito fixo, fluxo concorrente de dois estágios, da Marca TERMOQUIP, modelo CD 40. A temperatura do gaseificador foi mantida entre 850 e 950 °C. O gás produzido foi direcionado para um gasômetro, no qual ficou armazenado para posterior utilização em motor gerador.

As análises do gás foram realizadas no laboratório de Análise Instrumental da UNIOESTE campus de Toledo. O gás produzido no gaseificador foi coletado em amostrador de vidro e a composição do gás foi realizada em um espectrofotômetro infravermelho da marca Pelkin Elmer e em cromatografia a gás da marca Construmaq.

O gás produzido foi utilizado como combustível em um motor gerador ciclo Otto da marca BRANCO de 13 Cavalos Vapor (cv) de força. A energia gerada foi direcionada a um banco de resistência com a finalidade de simular uma carga. A eficiência de geração foi determinada com aquisição de dados sobre corrente, tensão e frequência, utilizando um analisador de grandezas elétricas modelo AE-200.

A fim de avaliar se o motor consegue manter o desempenho com determinada carga, mantendo o torque, foi medido sua rotação, para isso foi utilizando um tacômetro digital modelo TD-706, a rotação foi medida toda vez que se aumentou a carga no motor, com isso pode-se determinar a potência máxima suportada pelo motor, utilizando gás de síntese e gasolina como combustível.

## 3.2 ADSORÇÃO DE CHUMBO

Para a adsorção de Pb, preparou-se uma solução aquosa de Nitrato de Chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), em um reservatório com capacidade de aproximadamente 240 L (105 cm de altura por 27 cm de diâmetro). Adicionou-se 278 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  em 160 L de água, resultando em uma concentração de  $1,7375 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e aproximadamente  $0,8 \text{ g L}^{-1}$  de Pb.

Após preparo da solução, adicionou-se 10 kg de madeira residual de *pinus* em pedaços com tamanho de 8 x 4 x 2 cm, como pode ser observado na Figura 7. O material foi deixado submerso na solução por 72 horas, com agitações duas vezes ao dia a fim de evitar zonas mortas de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Para determinação do chumbo em equilíbrio na solução, retiraram-se alíquotas da solução e utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica GBC 932plus, modalidade chama acetileno/ar, com lâmpada de catodo oco Photron de 5 mA, no comprimento de onda de 217 nm e curva de calibração com padrão SpectroSol.



**Figura 7** - Adsorção de metais pesados.

### 3.2.1 Estudos de adsorção

Para otimizar o processo de adsorção foram realizados testes em laboratório, a fim de determinar a melhor faixa de pH e tempo de retenção do efluente, garantindo um processo eficiente no menor período de tempo possível.

### 3.2.1.1 pH

Para o teste de adsorção em diferentes pH, utilizou-se 200 mL da solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  na qual foram inseridas massa conhecidas de *Pinus Elliottii* em pH 2, 4, 5 e 6 ajustado com ácido clorídrico (HCl) diluído, por meio de um pHmetro e, em seguida agitou-se a solução por 1 hora, deixando-a em repouso por mais 2 horas. A concentração de Pb foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade adsorvida foi calculada pela equação 8.

$$Q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})}{m} V \quad \text{Eq. 8}$$

Na qual:

$Q_{\text{eq}} (\text{mg.g}^{-1})$  = quantidade adsorvida no equilíbrio.

$C_0 (\text{mg.L}^{-1})$  = concentração inicial do metal.

$C_{\text{eq}} (\text{mg.L}^{-1})$  = concentração no equilíbrio em solução do metal.

$m (\text{g})$  = massa da madeira

$V (\text{L})$  = volume da solução.

### 4.2.1.2 Estudo cinético

A fim de determinar a cinética da reação preparou-se uma solução  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na concentração de  $54,23 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 4. Após o preparo inseriu-se a amostra de *pinus elliottii* previamente pesada na solução e agitou-se nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 180, 240 minutos, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para determinação do chumbo em equilíbrio na solução, retiraram-se alíquotas das amostras e utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica. Para cálculo a quantidade adsorvida no equilíbrio utilizou-se a Equação 8.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 3.3.1 Determinação da umidade

Após 72 horas no recipiente contendo a solução de  $Pb(NO_3)_2$ , as amostras foram retiradas do recipiente e colocadas em estufa a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) por 24 horas para retirar o excesso de umidade, como pode ser visualizado na Figura 8.

O teor de umidade dos materiais foi calculado de acordo com a norma da ABNT (2003), na qual a madeira foi preparada em pequenas partículas e separada em peneira 40 mesh, o material retido pela peneira foi descartado e o restante pesado em balança analítica e colocadas em estufa a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) até peso constante.

O teor de umidade é definido como a quantidade de água presente no material e pode ser expressa em percentagem com relação massa da madeira seca (Wood Handbook, 1968), de acordo com a equação 9.

$$U = \frac{W_u - W_o}{W_o} \times 100 (\%) \quad \text{Eq. 9}$$

na qual,

U - Umidade, %;

$W_u$  – massa do material inicial;

$W_o$  - massa do material após secagem, kg.



**Figura 8** - Secagem do material em estufa.

### 3.3.2 Adsorção de água pela madeira de *pinus*

A taxa de adsorção de água pela madeira residual de pinus foi realizada utilizando quatro amostras de madeira de *pinus elliottii* com dimensões de 9 x 4,5 x 2 cm ( $V = 81 \text{ cm}^3$ ), estas foram pesadas após tratamento em estufa a 65 °C por três horas e resfriamento em dessecador. Em seguida, as amostras foram mantidas em água destilada por 96 h à temperatura de 25 °C e pesadas novamente.

O resultado da adsorção foi calculado utilizando a equação 10.

$$ad = \frac{W_u - W_o}{W_o} \times 100 (\%) \quad \text{Eq. 10}$$

na qual,

ad – Adsorção da água, %;

$W_u$  – massa do material inicial;

$W_o$  - massa do material após adsorção, kg.

### 3.3.3 Determinação do poder calorífico

Para determinação do poder calorífico superior foi utilizado um calorímetro de bomba modelo E2K fabricado pela Digital Data Systems com precisão de

temperatura de 0,000006 °C (Figura 9). O procedimento para determinar o poder calorífico teve início com a separação de 0,7 g do material, já preparado anteriormente em uma recipiente metálico, que foi inserido na câmara de combustão (Figura 9a), a amostra foi acoplado em um fio de ignição chamado de fio de queima e pressurizado pela estação de carga (Figura 9 b) à pressão de 30 atm (3,04 MPa). Após a pressurização, levou-se a câmara de combustão ao calorímetro E2K (Figura 9 c).

A equação (11) foi utilizada para determinação do poder calorífico inferior como descrita por Cortez *et al.* (2008) e a equação (12) para cálculo do poder calorífico útil (PCU) apresentada por Brito (1993).

$$PCI = PCS - X \cdot (W + 0,09 \cdot H \cdot (1 - W)) \quad (11)$$

$$PCU = PCI - \left( \left( \frac{100 - W}{100} \right) - 6 \cdot W \right) \quad (12)$$

sendo:

PCI - Poder calorífico inferior em base de trabalho, kJ kg<sup>-1</sup>;

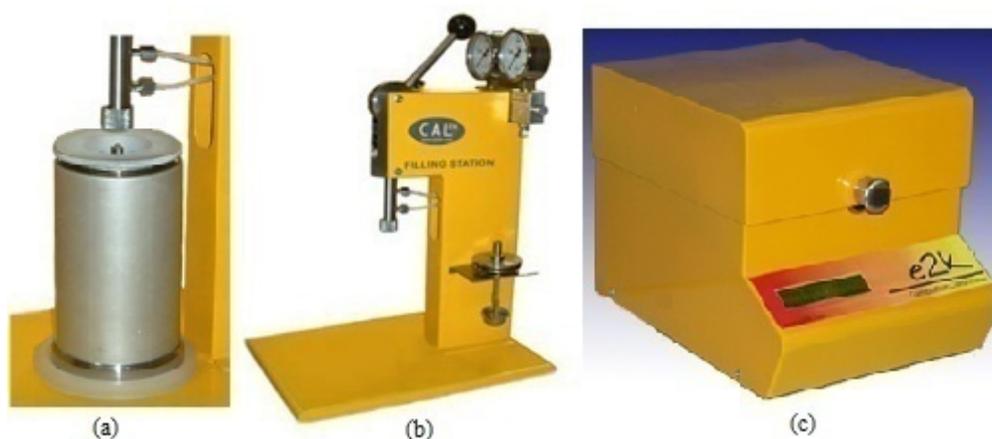
PCS - Poder calorífico superior em base de trabalho, kJ kg<sup>-1</sup>;

PCU – Poder calorífico útil;

X - Calor latente da água (2310 kJ kg<sup>-1</sup> a 25°C);

W - Umidade da biomassa em base de trabalho, %;

H - Conteúdo de hidrogênio no combustível em base seca, % mássica;



**Figura 9** – Câmara de combustão (a); Estação de carga (b); Calorímetro (c).

### 3.4 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

O gaseificador utilizado nos experimentos foi de leito fixo, fluxo co-corrente de dois estágios, da Marca TERMOQUIP, modelo CD 40 (Figura 10). Para realizar a gaseificação do material, uma massa conhecida deste foi introduzida na parte superior do gaseificador. Após a alimentação do gaseificador foi dado início na combustão do material com o auxílio de um maçarico.

O fabricante recomenda que a temperatura fique próxima dos 900 °C. Para controle do processo de queima e de temperatura, foram utilizadas duas válvulas reguladoras da entrada de ar, que controlam o fluxo de ar em dois estágios do equipamento. Esse controle foi realizado manualmente conforme a variação da temperatura do leito.

Devido o gaseificador utilizado ser do tipo concorrente, o gás produzido pode ser utilizado em motor de combustão interna, pois possui pouco material particulado e vapores de alcatrão. A Figura 10 mostra a unidade de gaseificação instalada na UNIOESTE.

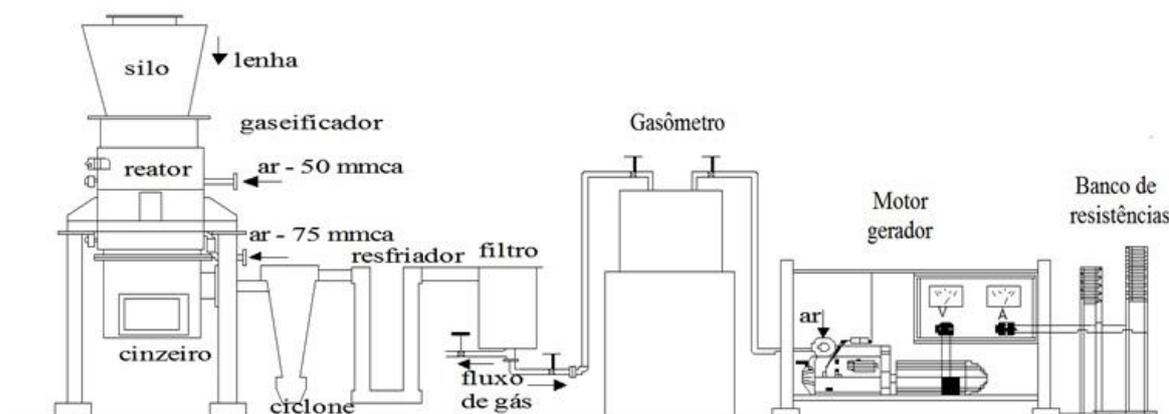


**Figura 10-** Unidade de gaseificação instalada no laboratório de Bioenergia.

O material de alimentação utilizado no gaseificador - resíduo de madeira (*Pinus elliottii*) -, foi obtido em depósitos de resíduos de construção civil localizado no município de Missal-PR. O material foi preparado com dimensões de 8 x 4 x 2 cm. O gás de síntese produzido no gaseificador, passou pelo ciclone, para retirada de material particulado de maior diâmetro, em seguida o gás passa por um filtro de papel para a retirada de material particulado de menor diâmetro, antes de ir para o gasômetro o gás de síntese passou por um sistema de resfriamento.

Segundo a Termoquip Ltda (2007), a quantidade de material particulado presente no gás de síntese, na saída, é menor que 10 mg/Nm<sup>3</sup>, que o torna compatível para uso em motores de combustão interna.

Do gaseificador o gás foi direcionado para um gasômetro, com a finalidade de armazenar e homogeneizar o gás produzido, deixando o gás pronto para uso no motor gerador, como pode ser visto na Figura 11.



**Figura 11.** Montagem do experimento (Chaves, 2012)

### 3.4.1 Metodologia para consumo de madeira do gaseificador

Para a medida do consumo da madeira pelo gaseificador, adicionou-se uma quantidade conhecida de material de alimentação no gaseificador. Após a estabilização da temperatura entre 850 e 950 °C se inicia a contagem do tempo, com a finalidade de determinar o consumo de madeira em massa por unidade de tempo. O material foi pesado antes de ser colocado no gaseificador. O tempo de funcionamento do gaseificador foi cronometrado enquanto ocorria a produção de gás, quando a temperatura do gaseificador ficou abaixo dos 800 °C considerou-se que todo o material de alimentação foi consumido. A equação 13 mostra o cálculo utilizado para obtenção do consumo de madeira do gaseificador em relação ao intervalo de tempo.

$$Cm = \frac{M}{\Delta t} \quad \text{Eq. 13}$$

em que,

$Cm$  – Consumo de madeira em relação ao tempo,  $\text{kg s}^{-1}$ ;

$M$  – Quantidade de madeira consumida,  $\text{kg}$ ;

$\Delta t$  – Tempo de funcionamento do gaseificador,  $\text{s}$ ;

### 3.4.2 Capacidade de produção de gás pelo gaseificador

Para determinação da produção média do gás de síntese pelo gaseificador e o consumo de gás durante os testes com o conjunto motor-gerador, foi utilizado um tanque de armazenamento (gasômetro), composto de um domo de metal colocado sob um recipiente contendo água. Conforme ocorre a produção de gás há um aumento na pressão interna do domo, fazendo com que este se movimente para cima e quando a pressão diminui, o domo desce.

Como o gasômetro possui suas dimensões volumétricas conhecidas, conforme ocorre o enchimento e o esvaziamento e realizando a correção do volume e da pressão de coluna de água foi possível verificar a produção e o consumo de gás, respectivamente.

Com um cronômetro digital mediu-se o tempo necessário para que o gasômetro atinja um volume conhecido, e este processo se repetiu varias vezes a fim de obter o fluxo médio de volume de gás por hora. A equação 14 mostra o cálculo utilizado para obtenção da produção de gás de gaseificação num intervalo de tempo durante o teste.

$$P = \frac{V_f - V_i}{\Delta t} \quad \text{Eq.14}$$

em que,

$P$  – Produção de gás,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ;

$V_f$  – Volume final do gasômetro,  $\text{m}^3$ ;

$V_i$  – Volume inicial do gasômetro,  $\text{m}^3$ .

$\Delta t$  – Intervalo de tempo, s.

### 3.4.3 Rendimento de gás por unidade de massa

O rendimento de gás diz respeito à quantidade de gás produzido pelo gaseificador por unidade de massa da madeira consumida. Esse valor depende do tipo de gaseificador, das condições de operação do mesmo e das condições da biomassa utilizada.

A equação 15 mostra o cálculo utilizado para obtenção da produção média de gás de gaseificação em relação ao consumo médio de madeira do gaseificador para um intervalo de tempo.

$$R = \frac{P \cdot \Delta t}{M} \quad \text{Eq.15}$$

em que,

R – Rendimento de gás em relação à quantidade de madeira consumida, m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>;

P – Produção de gás, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>;

$\Delta t$  – Tempo de funcionamento do gaseificador, s;

M – Quantidade de madeira consumida, kg.

#### 3.4.4 Eficiência do gaseificador

Para o cálculo da eficiência do gaseificador (Eq. 16) considerou-se a média de produção de gás no gaseificador. O valor de PCI utilizado foi a média descrita por Haryanto *et al*, (2009) no qual variou de 4 a 6 MJ Nm<sup>-3</sup>. Para obtenção dos resultados da eficiência considerou-se a variação do consumo de madeira em 3 (três) ensaios.

$$n = \frac{\text{PCI gás} \cdot \text{V.gás}}{\text{PCI mad} \cdot \text{M. mad}} \cdot 100(\%) \quad \text{Eq.16}$$

Na qual,

n - Eficiência de gaseificação = %;

PCI gás - Valor de aquecimento do gás, kJ m<sup>-3</sup>;

V. gás – Produção de gás, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>;

PCI mad – Valor de aquecimento da biomassa, kJ kg<sup>-1</sup>;

M. mad - Consumo de madeira, kg s<sup>-1</sup>.

#### 3.5 MOTOR GERADOR

Para geração de energia a partir do gás produzido no gaseificador foi utilizado um motor gerador da marca BRANCO que contém um motor do tipo ciclo Otto com potência de 13 Cavalos Vapor (cv), que aciona um gerador com potência de 6,5 (kVA) e 5,5 kVA de potência nominal. A tensão de saída pode ser de 120/240 volts (V) monofásico. Para que o motor-gerador trabalhasse com gás como combustível foi necessário realizar uma adaptação junto à aspiração do ar com um venturi. Assim o motor recebe na fase de admissão juntamente ar + gás de gaseificação. A Figura 12 mostra o motor-gerador utilizado no ensaio.



**Figura 12** – Motor-gerador utilizado no ensaio.

Tabela 2. Características do motor gerador

<b>Equipamento</b>	<b>Motor-gerador Branco</b>
<b>Motor</b>	13 cv 4 tempos
<b>Combustível</b>	Gasolina
<b>Potência máxima</b>	5,5 kVA
<b>Potência nominal</b>	5,0 kVA (regime contínuo)
<b>Tensão de saída</b>	110 ou 220 V
<b>Capacidade do tanque</b>	25 litros
<b>Peso</b>	82 kg
<b>Fases</b>	Monofásico
<b>Ruído</b>	76 DbA

**Dimensões(CxLxA)**

680x540x550 mm

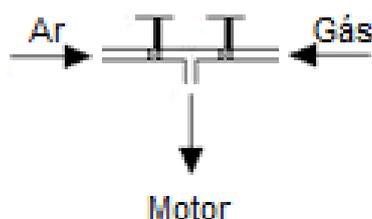
A fim de avaliar o desempenho do motor com diferentes cargas mantendo o torque foi utilizando um tacômetro digital modelo TD-706 (Figura 13), com medição da rotação por minuto (rpm). O rpm do motor foi analisado cada vez que se aumentou a potencia de saída foi aumentada. A rotação foi medida nos ensaios com o motor utilizando gás de síntese e gasolina como combustível do motor.



**Figura 13** - Tacômetro digital

### 3.5.1 Consumo do motor gerador.

O controle de fluxo de gás na entrada do motor era controlado manualmente conforme a carga por meio de uma das válvulas. A entrada de ar foi controlada pela abertura e fechamento de uma tampa localizada na entrada de ar. Isso permitiu o controle da mistura ar/combustível mais adequada, de acordo com a necessidade da carga aplicada ao motor, conforme Figura 14.



**Figura 14** - Controle de entrada da mistura ar/combustível.

Para determinação o consumo de gás de síntese pelo motor gerador, foi utilizado um tanque de armazenamento (gasômetro), Sabendo as dimensões volumétricas do domo foi possível determinar o volume de gás consumido pelo motor gerador. Conforme ocorre o consumo de gás a um deslocamento do domo, por meio da diferença entre a altura inicial do domo e a final é possível calcular o consumo do gás.

$$Cons = (A_i - A_f) \cdot V \quad \text{Eq.17}$$

em que,

*Cons* – Consumo de gás, m<sup>3</sup>;

*A<sub>i</sub>* – Altura inicial do domo, cm;

*A<sub>f</sub>* – Altura final do domo, cm.

*V* – Volume de gás em m<sup>3</sup> por cm.

O consumo específico de gás (CEG) foi determinado em função da variação da carga do motor gerador utilizando como combustível o gás de síntese. A equação 18 mostra o cálculo do consumo específico de gás de gaseificação num intervalo de tempo:

$$CEG = \frac{3600 \cdot Cons}{V \cdot I \cdot \Delta t} \quad \text{Eq.18}$$

em que,

CEG – Consumo Específico de gás, m<sup>3</sup> kWh<sup>-1</sup>;

Cons – Consumo médio gás por carga, m<sup>3</sup>;

*V* – Tensão de saída, V;

*I* – Corrente elétrica A;

$\Delta t$  – Período de tempo de um ensaio, s.

A eficiência do gerador foi determinada de acordo com o consumo de gás pelo motor em relação à potência em que o gerador foi submetido. Para o cálculo da

eficiência global (Figura 17) avaliou-se o consumo médio de combustível pelo motor em relação à carga aplicada. Assim, a eficiência global do gerador foi determinada para cada potência.

$$E = \frac{P}{P_c \cdot F} (\%) \quad \text{Eq. 19}$$

em que,

E - Eficiência global, %;

P - Potência elétrica de saída, kW;

P<sub>c</sub> - Poder calorífico inferior do combustível, kJ m<sup>-3</sup>;

F - Fluxo de combustível médio por carga, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

### 3.6 SIMULAÇÃO DE CARGA

A simulação da carga no gerador foi realizada por meio de um banco de resistências (Figura 15), controladas por meio de um painel eletrônico alimentado pelo gerador. As cargas simuladas no banco de resistência foram de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 kW de potência. Os testes realizados com gasolina foram com potências de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 kW de potência.



**Figura 15** – Banco de resistências.

Para medir a eficiência e a qualidade de geração de energia elétrica, foi utilizado um analisador de energia e de harmônicos modelo AE-200 (Figura 16), com aquisição de dados sobre corrente, tensão e carga. Para aquisição dos dados, o analisador foi acoplado ao cabo de alimentação do painel de força, e a aquisição dos dados foi realizada em intervalos de um minuto, cada vez que a potência do motor foi aumentada.



**Figura 16** - Analisador de energia e harmônicos

### 3.7 COLETA E ANALISE DO GÁS

Para coleta do gás foi utilizado um amostrador de gás e as coletas foram realizadas na saída do gasômetro e na saída do gaseificador. A análise dos gases coletados foi realizada logo após a coleta, no laboratório de Análise Instrumental da UNIOESTE campus de Toledo.

Para determinar a composição do gás utilizou-se um espectrofotômetro marca Pelkin Elmer (Figura 17), com leituras na região do infravermelho ( $4000$  a  $700$   $\text{cm}^{-1}$ ) com refletância total atenuada (ATR), resolução de  $2$   $\text{cm}^{-1}$  com 20 varreduras sucessivas. Essa faixa foi definida visando visualizar-se a maior faixa possível de picos referentes a grupos funcionais relevantes a comparação dos materiais.

Para análise em infravermelho, o gás foi introduzido em uma câmara de gás, que possui duas janelas de Seleneto de zinco (ZnSe). O gás foi introduzido na bomba com ajuda de uma seringa de 50 mL. Antes de cada análise realizou-se a

limpeza da câmara com circulação de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) ultrapuro da White Martins (99,999 %), com a finalidade de remover impurezas.



**Figura 17** – Espectrofotômetro na região do Infravermelho.

Para determinação da proporção de H<sub>2</sub> na amostra de gás, utilizou-se cromatografo da marca Construmaq modelo U-13, com detector de condutividade térmica e fluxo de gás de 20 mL min<sup>-1</sup>. O gás de arraste utilizado foi gás nitrogênio (99,999 %) analítico e gás hélio (99,999) analítico da White Martins. Empregou-se uma coluna empacotada Hayesep D de 80/100 mesh, no qual a temperatura foi mantida entre 80 a 90 °C. O volume de gás de síntese introduzida no cromatógrafo foi de 10 µL com o uso de uma microseringa.

### 3.8 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO NO GÁS E NAS CINZAS

Para determinação de chumbo nas cinzas foi realizada coletando e separando de 1,0 g ( $\pm$  0,0001 g) de massa das cinzas, resultantes do processo de gaseificação do material utilizando na adsorção do chumbo. Após a coleta das cinzas, estas foram digeridas com 60 mL de solução de HCl:HNO<sub>3</sub>:HF na proporção de 1:5:2 v/v, à temperatura de ebulição durante uma hora.

Após o resfriamento, a solução foi filtrada em papel qualitativo marca Unifil de gramatura 80 g/m<sup>2</sup> e velocidade de filtração de 20-25 s, de acordo com a norma DIN 53137. O mesmo processo foi realizado utilizando as cinzas resultantes da gaseificação do material que não foi submetido ao processo de adsorção do

chumbo, obtendo assim o branco. A concentração de chumbo foi determinada analisando a solução filtrada em um espectrofotômetro de absorção atômica.

Para determinação de chumbo no gás de síntese foi introduzido na saída do gaseificador um papel filtro umidificado com água destilada por um período de tempo de cinco minutos. Em seguida, o papel foi acondicionado em frasco de coleta. Após a coleta o papel foi digerido em 100 mL de solução sulfonitrica, sendo em seguida diluído em 1 L com água purificada por osmose reversa. Uma amostra de papel filtro sem uso foi utilizado como branco. O teor de chumbo foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ADSORÇÃO DO CHUMBO

Para o tempo de adsorção de 72 h, a remoção média foi de 96,53 %  $\pm$  0,64 (CV% = 0,67%) do Pb presente na solução.

Este resultado concorda com o encontrado por Silva e Fernandes, (2010), que obtiveram remoção de mais de 97% do Pb de uma solução aquosa utilizando como material adsorvente serragem de madeira residual, que ficou sob agitação por 24 horas. Singh et al, (2008) também obteve remoção de mais de 97% do Pb presente em solução, utilizando serragem de madeira de tamarindo, em um período de menos de 1 hora.

Os resultados encontrados na literatura são semelhantes aos encontrados neste estudo, porém em com menor tempo de retenção do material. Contudo, nos estudos na literatura utilizou-se material com menor tamanho de partícula (serragem), que propicia maior área superficial e, conseqüentemente, maior adsorção. A vantagem do estudo em questão é que a madeira foi utilizada sem tratamento, facilitando o manuseio e a posterior retirada do meio aquoso no qual está inserida.

#### 4.1.1 Estudos de adsorção

##### 4.1.1.1 pH

A adsorção do Pb pela madeira residual de *pinus* teve uma variação de mais de 35% do melhor resultado que foi obtido com pH 4,0 para o pior resultado em pH 2,0 (Tabela 3). Este fato demonstra que o pH possui forte influencia sobre a capacidade de adsorção, podendo otimizar ou minimizar o potencial de adsorção da madeira.

Tabela 3. Variação da adsorção de acordo com o pH.

pH	Qeq (mg g <sup>-1</sup> )
----	---------------------------

2,0	0,2756
4,0	0,4127
5,0	0,3370
6,0	0,2932

A remoção média foi de 96,15 %  $\pm$  0,78 (CV% = 0,81).

O pH é uma importante variável no processo de adsorção de metais em meio aquoso, independente do adsorvente utilizado pois vários autores relatam que o pH teve influencia na velocidade e taxa de adsorção de metais por madeira (YU et al., 2000; TATY-COSTODES et al., 2005; SILVA e FERNANDES, 2010; SILVA, 2013)

De acordo com Taty e costodes et al, (2003), a madeira de *pinus* possui uma grande concentração de sítios ativos, porém em soluções aquosas com pH baixo há íons  $H_3O^+$  que competem por sítios ativos com íons de  $Pb^{2+}$ , diminuindo sua taxa de adsorção, no qual a melhor taxa de remoção do Pb encontrada pelo autor ocorreu em pH 5, similar aos resultados encontrados neste estudo.

Outros fatores que podem alterar a taxa de remoção de Íons metálicos em solução aquosa é o tamanho de partícula do adsorvente, velocidade de agitação e temperatura (YU et al., 2000; RICORDEL et al., 2001; GOLIN, 2007).

#### 4.1.1.2 Estudo cinético

De acordo com a Figura 18, é possível observar que o potencial de adsorção de chumbo pela madeira entrou em equilíbrio a partir de 180 minutos, sendo que aos 200 minutos de retenção a remoção de íons de Pb da solução chegou a 93,10 %. Este resultado está de acordo com os encontrados em testes realizados utilizando diferentes faixas de pH e o teste realizado em escala piloto, que obtiveram taxa de remoção de mais de 96% de íons de Pb.

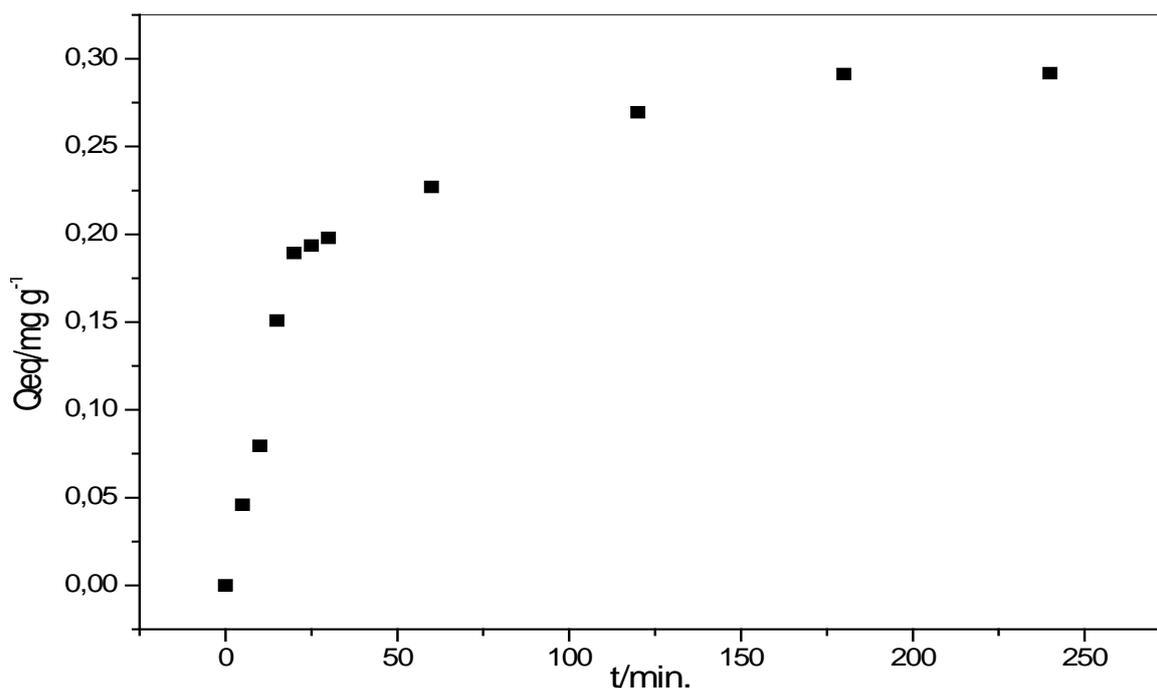


Figura 18. Equilíbrio de adsorção do pinus elliottii.

Os resultados encontrados neste estudo concordam com os resultados encontrados por Silva e Fernandes (2010), no qual obtiveram remoção de 91,6 e 91,8% de íons de Pb presente em solução aquosa agitada por 30min, utilizando pó de madeira residual de Ipê e Massaranduba, respectivamente. Taty-costodes et al, (2003) também obtiveram altos índices de remoção de Pd em solução aquosa utilizando serragem de madeira de *pinus*, atingindo ponto de equilíbrio aos 60 minutos de retenção, com remoção de 97,5% do Pb.

O tamanho da partícula é um importante fator, que interfere na velocidade e eficiência de adsorção. O fato das dimensões do material adsorvente utilizado neste estudo serem maior do que as relatadas nos estudos anteriores pode ter contribuído para o maior tempo necessário, para que a concentração de Pb atingisse o equilíbrio na solução.

#### 4.1.2 Concentração do chumbo na cinza e no gás de síntese.

O teor de Pb nas cinzas recolhidas no deposito de cinzas do gaseificador após o processo de gaseificação da madeira *pinus elliotti* utilizada no processo de

adsorção foi de  $2,646 \text{ g kg}^{-1}$  sendo que o valor encontrado para a cinza da madeira de *pinus eliotti*, sem adsorção de Pb (branco) foi de  $19,91 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  ( $0,0199 \text{ g kg}^{-1}$ ), indicando que parte do chumbo adsorvido na madeira se concentra na cinza residual não sendo liberado no gás de síntese.

De acordo com DNPM (2001), no Brasil a extração do Pb é originado principalmente pela extração da galena (PbS), com um teor médio de  $1,94 \text{ g kg}^{-1}$ , concentração menor do que a encontrada nas cinzas da madeira utilizada na adsorção do Pb neste trabalho, demonstrando que este processo pode ser utilizado na recuperação do Pb.

O fluxo de massa de chumbo no gás de síntese foi de  $18 \text{ } \mu\text{g h}^{-1}$  valor muito abaixo do mencionado pela norma NBR 11175/90. Este valor implica inclusive na impossibilidade de se aplicar os cálculos estabelecidos por esta norma em seu item 4.1.4.2.3. Esta baixa concentração deve-se não só ao ponto de ebulição do chumbo ser de  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ , muito acima da temperatura de trabalho do gaseificador ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mas também ao sistema de filtros e ciclones presentes no sistema que impedem a emissão de material particulado e outros contaminantes. Não foi detectado qualquer traço de chumbo no papel utilizado na amostragem.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para a caracterização da madeira residual de *pinus* foi determinado o poder calorífico inferior (PCI), poder calorífico superior (PCS), poder calorífico útil (PCU), umidade base seca, umidade base úmida e adsorção de água. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Características da madeira de *pinus*.

Ensaio	PCS (MJ $\text{kg}^{-1}$ )	PCI (MJ $\text{kg}^{-1}$ )	PCU (MJ $\text{kg}^{-1}$ )	Umidade base seca (%)	Umidade base úmida (%)
1	19,479	19,148	18,98	13,87	12,19
2	19,333	19,001	18,83	13,89	12,2
3	19,604	19,271	19,11	13,95	12,25

Como pode ser observado na Tabela 4 o valor médio de PCS é de  $19,472 \text{ MJ kg}^{-1}$ , valor semelhante ao encontrado na literatura. Balloni (2009) relatou ter

encontrado em seu trabalho PCS de  $18,1 \text{ MJ kg}^{-1}$  para a madeira de *pinus* e, ainda de acordo com Staiss e Pereira (2001), as coníferas apresentam PCS médio de  $18,57 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Menezes (2013) encontrou valores médios de  $17,23 \text{ MJ kg}^{-1}$  de madeira de *pinus*, valor pouco abaixo do encontrado neste estudo.

O poder calorífico é uma característica ligada à idade e qualidade da madeira, já que esta pode sofrer alterações em suas características físicas e químicas com o passar dos anos ou por meio de seu manuseio, comprometendo sua qualidade. (LEMENIH; BEKELE, 2004; CARNEIRO et al., 2014)

O valor de PCI é calculado levando em consideração a concentração de umidade na madeira e a energia necessária para evaporar a água presente no material, sendo uma das variáveis mais utilizadas na literatura. O PCI da madeira utilizada neste estudo teve um valor médio de  $19,140 \text{ MJ kg}^{-1}$ , concordando com os resultados encontrados na literatura (BALLONI, 2009; VISSOTTO, 2012; MENEZES, 2013)

O PCU é o poder calorífico de um combustível após evaporar toda a água presente nele e formada durante a reação de combustão, este resultado foi obtido pela Equação 10. De acordo com a Tabela 4, o PCU médio encontrado neste estudo foi de  $18,97 \text{ MJ kg}^{-1}$ .

A umidade da madeira esta sujeito à alteração de acordo com mudanças climáticas, como umidade do ar e temperatura. Porém, se a umidade do ar e a temperatura se mantiverem constantes a umidade da madeira entrara em equilíbrio (JANKOWSKY, 1965). A umidade é uma variável dependente de alterações climáticas, sendo comum pequenas oscilações, como ocorreu neste estudo, no qual a umidade base úmida oscilou entre 12,19 e 12,25%, como pode ser observado na Tabela 4.

O teor de umidade encontrado neste estudo é próximo aos relatados por Balloni (2009) e Menezes (2013) que obtiveram umidade de 10,4 e 11,5%, respectivamente para a madeira de *pinus*. Relova et al. (2009) afirma que o tamanho de partícula também pode influenciar no teor de umidade da madeira, no qual ele obteve resultados que variaram de 9,5 até 20% de umidade, em partículas de tamanho entre 0,63 até 2 mm.

A quantidade de água adsorvida pela madeira utilizada neste estudo corresponde à média de 127,7 % da massa da madeira seca, indicando alta

adsorção de água inclusive no interior da madeira ( $d = 0,361 \text{ g cm}^{-3}$ ). Isto indica que elementos dispersos em meio aquoso podem interagir facilmente com os sítios ativos presentes na celulose/hemicelulose da madeira tanto interna como externamente.

### 4.3 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Tabela 5. Produção de gás de síntese

Ensaio	Consumo de madeira (kg/h)	Produção de gás (m <sup>3</sup> /h)	Produção de gás (m <sup>3</sup> /kg)	Eficiência do gaseificador (%)
1	5,43	11,21	2,07	54
2	5,52	11,00	1,99	52
3	5,49	11,06	2,02	52

De acordo com a Tabela 5, o consumo de madeira pelo gaseificador manteve uma média de 5,48 kg/h ( $\pm 0,037$ ), resultado semelhante ao encontrado por Chaves, (2012), que obteve consumo médio de 5,61 kg/h de madeira residual de *Mazilaurus Itaúb*. A média da produção de gás por unidade de tempo foi de 11,09 m<sup>3</sup>/h, resultado inferior ao encontrado por Chaves, (2012), no qual obteve produção média de 14,28 m<sup>3</sup>/h.

O consumo de madeira pelo gasificador e a produção de gás por unidade de tempo são características ligadas ao gaseificador, sendo que o consumo e a produção de gás podem variar de acordo com o tipo de gaseificador utilizado, sua capacidade e o fluxo de ar.

A produção média de gás por unidade de massa encontrado neste trabalho foi de 2,03 m<sup>3</sup>/kg ( $\pm 0,033$ ), como descrito na Tabela 5, resultado inferior ao encontrado por Chaves, (2012) que obteve produção média de 2,55 m<sup>3</sup>/kg ( $\pm 0,094$ ) e Martínez et al, (2011) que encontrou rendimento médio de 2,7 m<sup>3</sup>/kg.

Como pode ser observado na Tabela 5, a eficiência do gaseificador se manteve entre 52 e 54%, valor abaixo do encontrado na literatura. Kaewluan e pipatmanomai, (2011) encontraram em seu trabalho uma eficiência de 80,7%, com a utilização de um gaseificador do tipo borbulhante de alta eficiência. Silva et al, (2004) encontrou uma eficiência de 75% utilizando madeira de eucalipto e 60%

utilizando resíduos de serraria em um gaseificador do tipo co-corrente. Chaves, (2012) utilizando o mesmo gaseificador conseguiu eficiência superior a 57%, valor semelhante ao encontrado neste estudo, sendo assim é provável que a baixa eficiência do sistema esteja ligada ao equipamento utilizado.

#### 4.4 MOTOR GERADOR

##### 4.4.1 Desempenho do motor utilizando gás de síntese

O consumo de gás de síntese pelo motor gerador foi avaliado pelo consumo sob o tempo de funcionamento. Os resultados estão descritos na Tabela 6, e nesta pode-se observar que o consumo aumentou de acordo com o aumento da carga até atingir o limite do motor utilizando gás de síntese, que ocorreu com carga de 2000 W, tendo uma queda acentuada no consumo para carga de 2500 W. Este resultado se repetiu nos três ensaios realizados.

Tabela 6. Consumo de gás de síntese por unidade de tempo

Carga (W)	Ensaio 1 (m <sup>3</sup> /h)	Ensaio 2 (m <sup>3</sup> /h)	Ensaio 3 (m <sup>3</sup> /h)
250	6,59	8,60	8,23
500	8,72	9,69	9,2
1000	11,12	11,27	11,25
1500	11,16	11,27	11,26
2000	11,23	11,39	11,34
2500	8,91	9,88	9,76

O consumo de combustível por carga exercida no motor, encontrados neste estudo esta acima dos encontrado por Chaves, (2012) que utilizou o mesmo motor gerador. A diferença do consumo pode ser explicada pela diferença do material de alimentação utilizado por Chaves, e este fator pode ter influenciado na concentração de hidrogênio, aumentando assim o poder calorifico do gás.

O consumo de gás de síntese por kW produzido é dado pelo consumo de gás sobre a tensão multiplicado pela corrente. Estes parâmetros possibilitam a que se faça um bom dimensionamento da capacidade de geração de energia elétrica em uma unidade de gaseificação e que se calcule o custo da energia por kW.

A Tabela 7 apresenta o consumo de gás pelo motor em relação à carga exercida. Pode-se observar que os melhores resultados foram encontrados para carga de 2000 W e o pior resultado em cargas menores. Quando exercido carga de 2500 W o consumo de gás por kW aumentou, este fato provavelmente ocorreu devido incapacidade do gás de suprir a necessidade energética do motor, já que possui poder calorífico inferior a uma mistura de ar + gasolina.

Este fato demonstra que o limite de produção do conjunto motor gerador utilizando gás de síntese é de 2000 W ou 40% da capacidade máxima do motor. Para poder explorar o potencial do motor com gás de síntese uma alternativa seria colocar um compressor a fim de injetar com pressão o gás de síntese, aumentando o poder calorífico de uma mistura injetado no motor.

De acordo com a tabela 9, a produção de gás é em média  $11,09 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , valor muito próximo ao consumo do motor em  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ , isso indica que o gaseificador tem potencial para manter o motor com carga de 2000 W funcionando quase que ininterruptamente.

Tabela 7. Consumo específico de gás de síntese por kW.

Carga (W)	Consumo Ensaio 1 ( $\text{m}^3/\text{kW}$ )	Consumo Ensaio 2 ( $\text{m}^3/\text{kW}$ )	Consumo Ensaio 3 ( $\text{m}^3/\text{kW}$ )
250	27,65	34,91	33,73
500	18,12	19,08	19,50
1000	10,21	10,52	10,39
1500	6,75	6,84	6,84
2000	4,86	5,29	5,18
2500	17,55	15,65	15,42

Para cálculo de eficiência do motor gerador é levado em consideração a carga gerada o consumo e o poder calorífico do combustível. A Tabela 8 demonstra como a eficiência do motor aumento com o aumento da carga, chegando a seu limite com carga de 2000 W, no qual obteve uma eficiência entre 13,6 e 14,81%. Valor próximo ao encontrado na eficiência do motor utilizando gasolina, com carga de 2000 W, no qual atingiu eficiência de 15,77%, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 8. Eficiência global do motor gerador utilizando gás de síntese

Carga	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
250W	2,60	2,06	2,13
500W	3,97	3,77	3,69
1000W	7,05	6,84	6,92
1500W	10,66	10,51	10,52
2000W	14,81	13,60	14,00
2500W	4,10	4,60	4,67

Os valores encontrados neste estudo são semelhantes aos encontrados por Chaves (2012) que obteve uma eficiência próxima aos 14% com carga de 2000 W, porém, chegando à eficiência de 16,6% com carga de 2500 W. Hosseini et al, (2012) relata ter obtido eficiência entre 25 e 35%, aproveitando a energia térmica gerada pelo conjunto motor gerador. Jeong et al. (2009) obteve uma eficiência de aproximadamente 30% utilizando blendas de gás natural e hidrogênio.

Alguns fatores podem influenciar na eficiência global de um conjunto motor gerador alimentado com gás de síntese, como a concentração de H<sub>2</sub>, a presença de umidade no gás e a concentração de CO<sub>2</sub>, este último, em altas concentrações pode atuar como antidetonante, causando prejuízo para a eficiência do motor. (ALMEIDA E PEREIRA, 2010; HOSSEINI et al., 2012; ARAUS et al., 2014).

Os resultados de eficiência encontrado neste estudo podem ter sido prejudicados pelas altas concentrações de CO<sub>2</sub> no gás, que de acordo com a Tabela 12 ficaram entre 28,6 e 30,9%. Torna-se necessário, assim, a purificação do gás de síntese, a fim de obter melhor desempenho no conjunto motor gerado.

Para se determinar a qualidade da energia gerada é necessário que se tenha conhecimento da tensão e corrente de saída, pois estes dois fatores resultam na carga de saída, que deve ser próximo à carga aplicada. De acordo com a Tabela 9 a tensão de saída teve uma variação de 214 até 236 V e a corrente de 1,1 até 9,4 A, para cargas entre 250 e 2000 W. Quando aplicado carga de 2500 W a tensão de saída teve um declínio acentuado, chegando 111 V e corrente a 5,3 A, demonstrando que o motor não suportou a carga aplicada ao gerador.

Tabela 9. Desempenho médio do motor gerador utilizando gás de síntese.

Carga (W)	Tensão (V)	Potencia de saída (W)	rpm	Corrente (A)	Consumo (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
250	214	243	3530	1,1	7,59

500	220	487	3470	2,2	9,20
1000	232	1081	3165	4,7	11,20
1500	234	1649	3125	7,0	11,22
2000	236	2224	3040	9,4	11,31
2500	111	591	1945	5,3	9,39

De acordo com ANEL, (2015) o fornecimento de energia para a rede com tensão nominal igual ou inferior a 1 kW, para ser considerado adequado, deve permanecer na faixa de 202 até 231 V na tensão 220 V. Os ensaios realizados com cargas de 250 e 500 W permaneceram na faixa adequada para distribuição na rede, para as demais cargas seria necessário a implantação de um sistema para estabilizar a energia gerada, a fim de adequá-la a rede.

De acordo com a Tabela 9, o rpm do motor teve um declínio com o aumento da carga, ficando na faixa de 3530 até 3040 rpm para carga entre 250 e 2000 W e chegando a 1945 rpm para carga de 2500 W, apresentando queda de 45% na rotação, demonstrando que o motor não conseguiu manter o desempenho para carga de 2500 W. Estes valores são diferentes dos encontrados na Tabela 11, que apresenta os resultados do motor utilizando gasolina, no qual a rotação ficou na faixa de 3618 até 3525 para cargas de 250 até 2500 W, apresentando queda inferior a 3%. Este fato demonstra que o gás de síntese possui poder calorífico suficiente para suprir apenas 40% da potência do motor.

A potência de saída encontrada nas cargas de 250 e 500 W utilizando gás de síntese é semelhante à encontrada nos testes feitos com gasolina, concordando com os resultados encontrados por Chaves, (2012). Nas cargas de 1000, 1500 e 2000 W a potência de saída do conjunto motor gerador utilizando gás de síntese foi superior a potência de saída utilizando gasolina, porém quando aplicado carga de 2500 W esta potência cai para 591 W, demonstrando que utilizando gás de síntese neste motor gerador, a carga máxima aplicada para manter qualidade na geração de energia é de 2000 W.

#### **4.4.2 Desempenho do motor utilizando gasolina**

A fim de comparar os resultados encontrados na geração de energia por gás de síntese foram realizados testes no motor utilizando gasolina, no qual foram aplicadas as mesmas cargas quando o motor funcionou com gás de síntese,

extrapolando até o limite do motor, que foi obtido com carga de 5000 W, estes testes demonstram que o motor apresentou as características descritas pelo fabricante, que estão expostas na Tabela 2.

Tabela 10. Eficiência do motor utilizando gasolina

Carga	Consumo L/h	Consumo L/kW	Eficiência do motor gerador
250	1,656	6,77	1,89
500	1,68	3,37	3,79
1000	1,704	1,72	7,41
1500	1,716	1,10	11,56
2000	1,716	0,81	15,77
2500	1,944	0,79	16,21
3000	2,16	0,73	17,51
4000	2,7	0,68	18,91
5000	3,06	0,62	20,56

De acordo com a Tabela 10, a eficiência do motor gerador com gasolina se mostrou melhor do que a eficiência do motor gerador movido a gás de síntese, chegando à eficiência máxima com carga 5000 W, resultando em eficiência de 20,56%. Os valores de eficiência encontrados na Tabela 10 são semelhantes aos encontrados por Sáinz et al. (2011), que obteve uma eficiência máxima de 20% em um motor gerador de 5 kW, porém conseguiu aumentar esta eficiência para 26% adicionando hidrogênio à mistura. Masum et al (2013) relatam ter obtido eficiência superior a 29% com o aproveitamento térmico do motor.

O consumo de combustível chegou a 0,62 L/kW valor acima encontrado por Sáinz et al. (2011) que obteve um consumo de aproximadamente 0,5 L/kW produzido, utilizando apenas gasolina, mas este consumo diminui para pouco mais de 0,35 L/kW produzido, quando adicionado hidrogênio na combustão.

De acordo com Masum et al. (2013) a gasolina com 24% de etanol possui poder calorífico de 38,2 MJ/kg e a gasolina 100% possui poder calorífico de 43,96 MJ/kg. A diferença do resultado encontrado neste estudo em comparação com a literatura pode ser explicada pela diminuição do poder calorífico da gasolina adquirida no Brasil, causado pela adição de etanol na gasolina.

Tabela 11. Desempenho do motor gerador utilizando gasolina

Carga (W)	Potencia de saída (W)	rpm	Tensão (V)	Corrente (A)
250	245	3618	218,3	1,12
500	498	3600	219,6	2,27
1000	990	3580	219,5	4,51
1500	1553	3570	229,3	6,77
2000	2119	3555	235,3	9,00
2500	2468	3525	222,7	11,08
3000	2962	3500	228,3	12,97
4000	3998	3320	224,1	17,84
5000	4928	3295	223,6	22,04

O desempenho do motor gerador utilizando gasolina como combustível se mostrou mais confiável, como menos oscilações de tensão e de rpm. De acordo com a Tabela 11, a potencia de saída do gerador foi semelhante à carga aplicada, com diferença de menos de 3%, ao contrario dos resultados apresentados na Tabela 9, que atingiu diferença de mais de 10%.

O motor funcionando com gasolina também manteve a rotação mais estável do que quando funcionando com gás de síntese, apresentando variação de menos de 10% da menor carga exercida que foi 250 W para a maior carga que foi 5000 W, demonstrando que o motor supriu a carga.

De acordo com ANEL, (2015) que estabelece os critérios para venda de energia para a rede, apenas a tensão gerada pela carga de 2000 W não se enquadra nos critérios estabelecidos, estando os demais adequados à rede.

## 4.5 COMPOSIÇÃO GÁS DE SÍNTESE

### 4.5.1 Determinação da composição do gás de síntese utilizando espectrofotômetro na região do Infravermelho

A Figura 19 apresenta o resultado do espectro na região do infravermelho do gás de síntese, que foram comparados com os padrões dos gases CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. Pode-se observar na Figura 19 a marcação feita nos picos correspondentes para cada um dos padrões comparados.

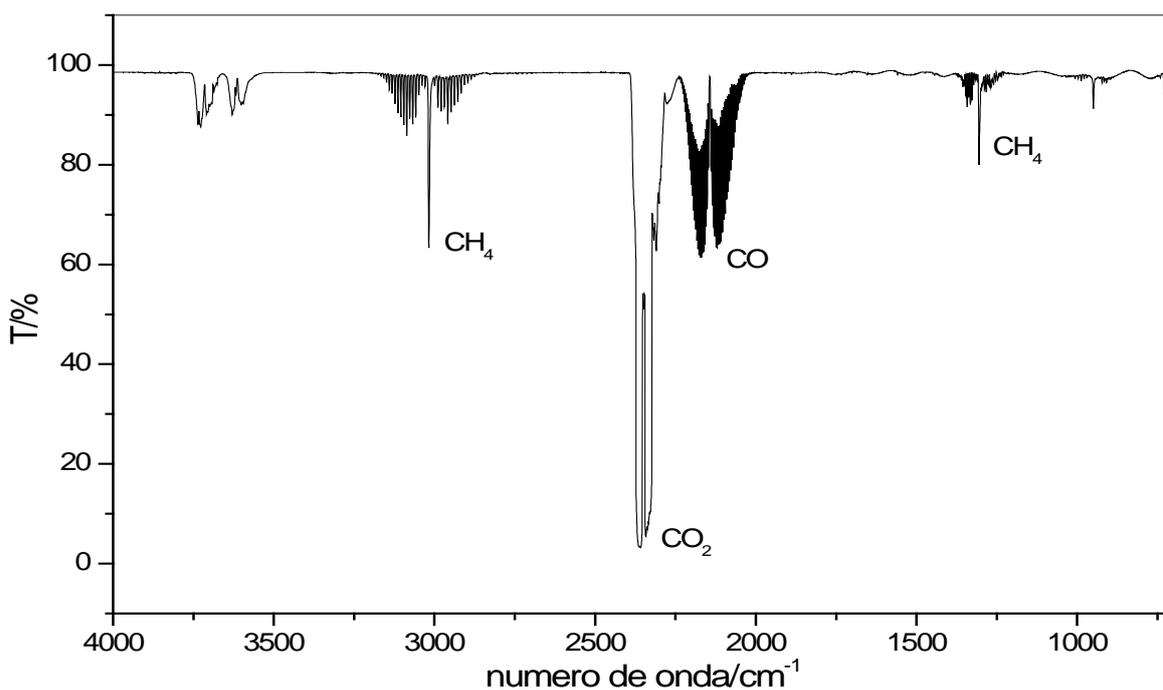


Figura 19. Composição do gás de síntese utilizando espectrofotômetro na região do Infravermelho.

A Tabela 12 apresenta os valores de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para padrões (99,5 %, White Martins) de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  e para o gás de síntese obtido no gaseificador.

Tabela 12. Valores de número de onda do gás de síntese em comparação com padrões dos gases.

Gás	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Padrão $\text{CH}_4$	3014, 1306
Padrão $\text{CO}$	2147
Gás de Síntese	3013, 2325, 2145, 1301

Comparando os resultados encontrados pelo espectrofotômetro com o gás de síntese apresentado na Figura 19 com os padrões apresentados na Tabela 12, observa-se a presença de metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono no gás de síntese. Importante ressaltar que a espectrofotometria na região do infravermelho é uma técnica de identificação de substâncias presentes na amostra e não serve para quantificação. O hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) não é detectado por esta técnica.

Os resultados apresentados na Figura 19 concordam com os encontrados em literatura. A concentração destes gases pode variar de acordo com o material de alimentação, tipo de gaseificador e processo de gaseificação utilizado. (ANDREA et al.; HOSSEINI et al., 2012; PEREIRA et al., 2012; ARAUS et al., 2014; DUDYŃSKI et al., 2015)

#### 4.5.2 Quantificação do gás de síntese por cromatografia a gás.

A Figura 20 apresenta a cromatografia a gás para o gás de síntese, utilizando gás N<sub>2</sub> (99,999 %, White Martins) como gás de arraste.

Na Figura 20 pode-se identificar o gás H<sub>2</sub> no período de tempo de 665-805, integrando o primeiro pico da Figura 20, comparando com a integral do pico da Figura 21 foi possível quantificar a concentração do gás H<sub>2</sub> presente no gás de síntese.

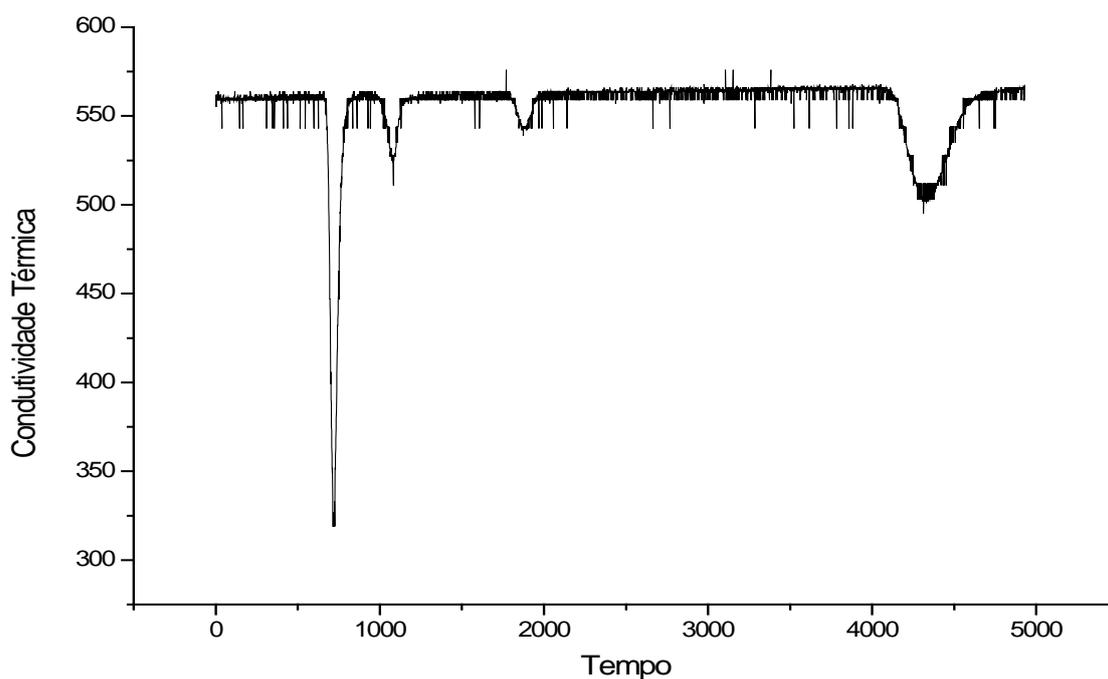


Figura 20. Cromatografia do gás de síntese utilizando gás Nitrogênio como gás de arraste.

A Figura 21 apresenta o resultado da cromatografia do gás H<sub>2</sub> padrão (99,999%, White Martins), utilizando gás N<sub>2</sub> como gás de arraste, utilizado para o cálculo da concentração de H<sub>2</sub> no gás de síntese. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 11.

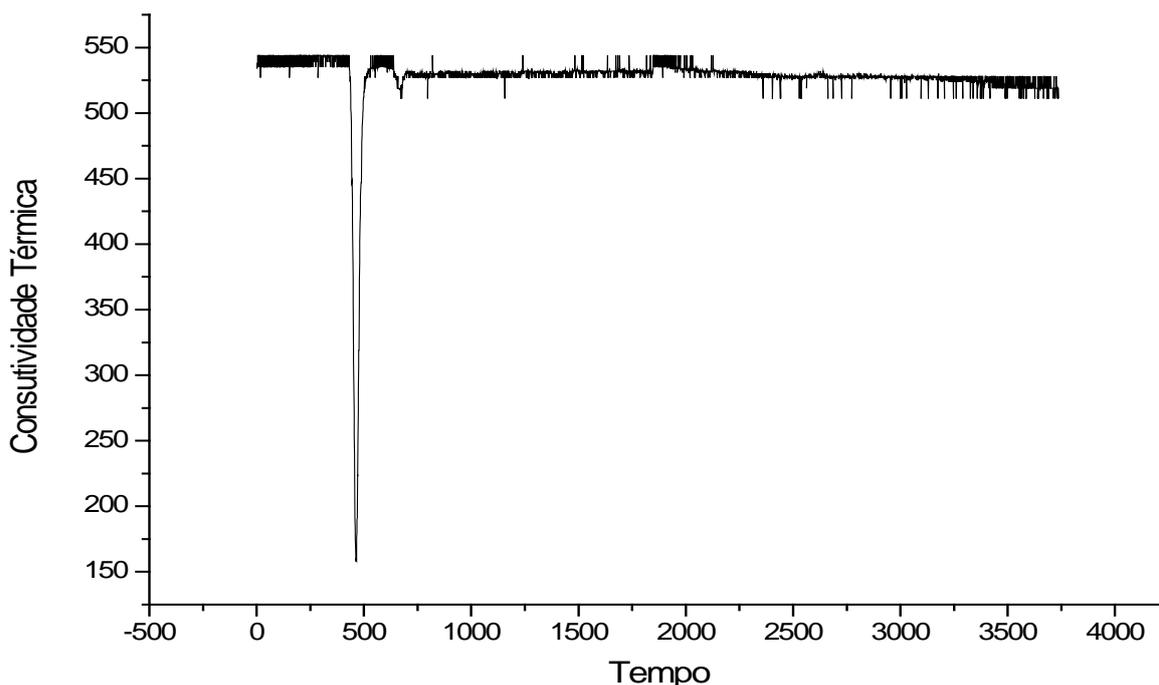


Figura 21. Cromatografia do padrão para o gás H<sub>2</sub> padrão utilizando gás Nitrogênio como gás de arraste.

A Tabela 13 apresenta a concentração de gás H<sub>2</sub> em cada ensaio realizado no gasômetro, com amostras da saída do gaseificador e na saída do gasômetro, no qual a concentração de gás H<sub>2</sub> variou de 14,42 até 15,37%, com variação de 9,4% do melhor resultado que foi obtido na saída do gaseificador no ensaio 2 para o pior resultado obtido na saída do gasômetro no ensaio 3.

Tabela 13. Concentração de H<sub>2</sub> (%) no gás de síntese.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Saída do Gaseificador	15,36	15,41	14,80
Saída Gasômetro	14,21	15,34	13,97
<b>Média</b>	<b>14,78</b>	<b>15,37</b>	<b>14,42</b>

A Figura 22 apresenta a cromatografia do gás de síntese utilizando gás Hélio (He) como gás de arraste. A troca do gás de arraste foi necessária, pois o gás H<sub>2</sub> só pode ser quantificado utilizando-se o gás N<sub>2</sub> devido à diferença na condutividade térmica. Já para a quantificação de CO e outros gases torna-se necessário o uso de gás He.

Observa-se na Figura 22 uma sobreposição de picos, referente ao CO e N<sub>2</sub>, sendo necessário realizar cálculos de extrapolação dos dados para determinação da área de cada pico.

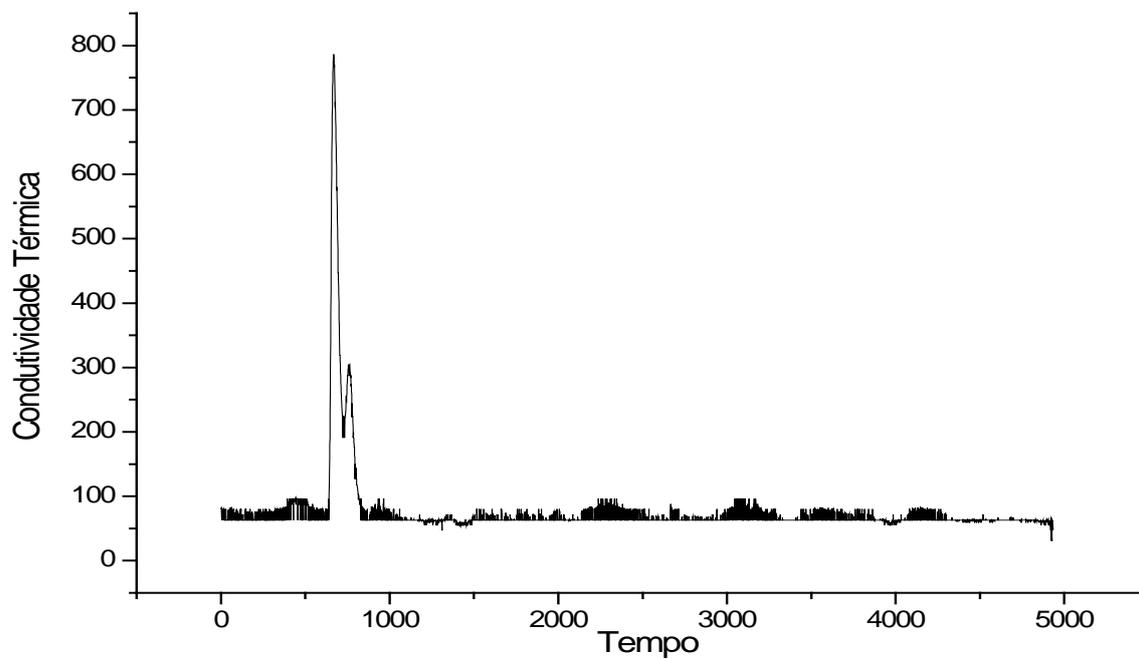


Figura 22. Cromatografia do gás de síntese utilizando gás He como gás de arraste.

A Figura 23 representa o resultado da cromatografia do gás CO utilizando como gás de arraste o gás He, a fim de estabelecer este um padrão do CO, possibilitando assim a determinação da concentração de CO presente no gás de sínteses.

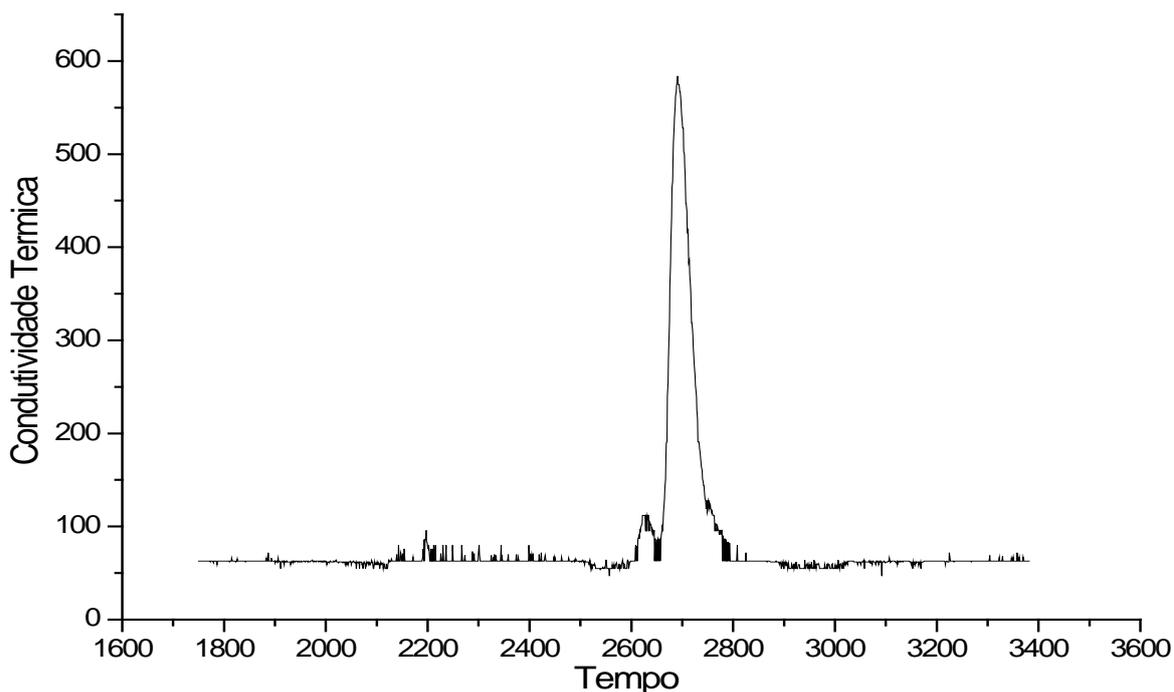


Figura 23. Cromatografia do padrão para o gás CO utilizando gás He como gás de arraste.

A Figura 24 representa o resultado da cromatografia do ar atmosférico utilizando como gás de arraste o gás He, a fim de estabelecer um padrão para o ar atmosférico, possibilitando assim a determinação da concentração deste no gás de sínteses.

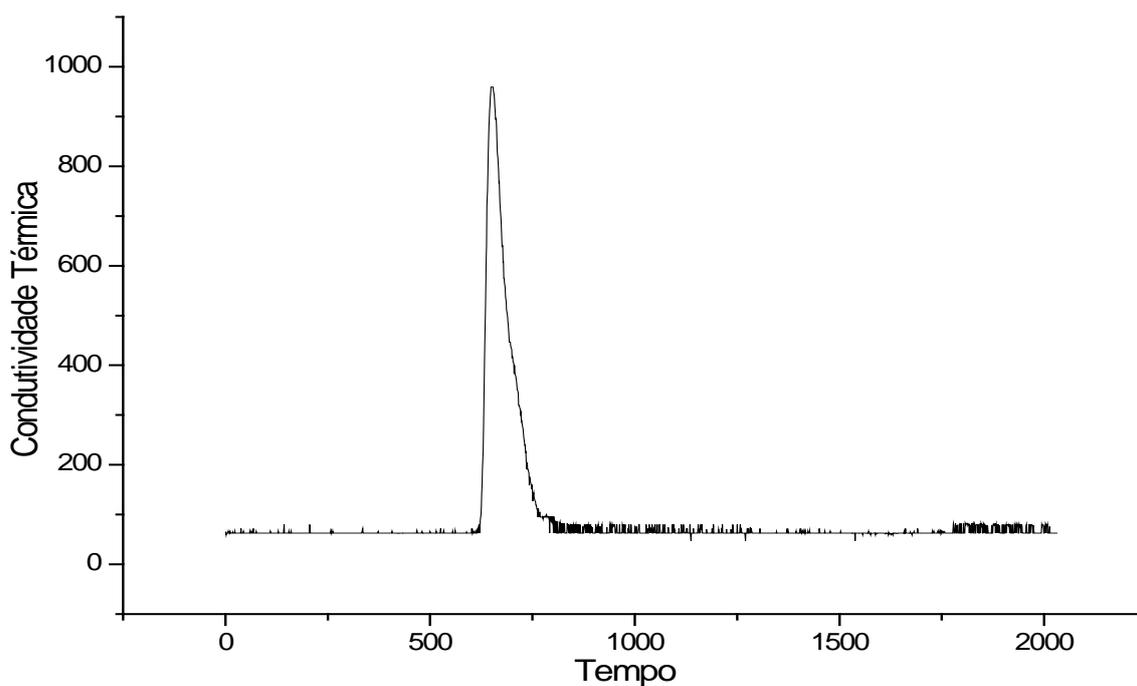


Figura 24. Cromatografia do padrão para o ar atmosférico utilizando gás He com gás de arraste.

Tabela 14. Composição do gás de síntese (%)

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
H <sub>2</sub>	14,78	15,37	14,42
CO	30,75	28,62	30,93
Ar atmosférico	53,62	54,03	52,80

A Tabela 14 apresenta os resultados da concentração dos gases nos 3 diferentes ensaios, no qual a média de H<sub>2</sub> ficou em 14,85% ( $\pm 0,39$  CV % 0,48 ), CO 30,1% ( $\pm 1,05$  CV % 1,28 ) e Ar atmosférico 50,49% ( $\pm 0,51$  CV % 0,62 ) v/v. Estes resultados concordam com os encontrados por Figueiredo et al. (2012) que utilizou um gaseificador do tipo concorrente, obtendo concentração média de 16,9%, para o H<sub>2</sub>, 50,1% de N<sub>2</sub>, 20% de CO, 10,9% de CO<sub>2</sub> e 2% de metano.

Moghadam et al. (2014) encontraram em um gaseificador de alta eficiência concentrações de H<sub>2</sub> e CO de 36,8 e 43,8 respectivamente, bem acima dos resultados encontrados neste estudo. Segundo o autor, a elevada temperatura foi responsável pelo aumento na concentração de H<sub>2</sub> e CO.

A eficiência de produção de gás de síntese depende de vários fatores como: umidade do material, fluxo de ar, tipo de gaseificador, presença de um catalisador, tipo de material de alimentação e temperatura (SILVA et al., 2004; KAEWLUAN; PIPATMANOMAI, 2011; FIGUEIREDO et al., 2012; MOGHADAM et al., 2014). Este fatores podem ter influenciado na qualidade do gás de síntese encontrado neste estudo, sendo necessário que se faça uma otimização do processo a fim de melhorar a qualidade do gás produzido.

## CONCLUSÕES

A madeira de *pinus elliottii* mostrou ser um excelente adsorvente de Pb, apresentando remoção de mais de 96% do Pb presente na solução.

A remoção do Pb ocorreu mesmo utilizando madeira com dimensões acima da encontrada na literatura, mostrando que não é necessário um tratamento especial para a utilização deste material como adsorvente de Pb.

A produção média de gás resultante da gaseificação de madeira apresentada durante os testes foi de  $11,09 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , consumo médio de madeira de  $5,48 \text{ kg h}^{-1}$  e rendimento médio de gás por unidade de massa de  $2,03 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . A eficiência de gaseificação média foi de 52,66 %.

Quando alimentado com gás de síntese, o gerador apresentou tensão próxima à exigida pelos padrões exigidos pela ANEEL, (2015), demonstrando que o gás de síntese pode ser utilizado como combustível para geração de energia elétrica.

Os melhores resultados foram encontrados para a carga de 2,0 kW, no qual o consumo específico de  $4,83 \text{ m}^3 \text{ kW}^{-1}$  e eficiência global de 14,81%, próxima a encontrada quando utilizado gasolina como combustível.

A composição média do gás de síntese foi de 14,85% de  $\text{H}_2$ , 30,1% de CO e 50,49% de Ar v/v.

A concentração de Pb no gás ficou em  $18 \mu\text{g h}^{-1}$ , bem abaixo do especificado em lei. A concentração de Pb nas cinzas foi de  $2,646 \text{ g kg}^{-1}$ , e esta pode ser utilizada na produção de tijolos ou destinada para aterro sanitário.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. DE. CHELATING AGENTS TO SOLUBILIZE HEAVY METALS FROM OXISOLS CONTAMINATED BY THE ADDITION OF. **Scientia Agricola**, , n. February, p. 64–70, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA ANEL. Resolução Normativa nº 641/201. , 2015.

ALIMUDDIN, Z.; ZAINAL, B.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M.; RAHMAN, A. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2852–2862, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.026>>. .

ALIPOUR MOGHADAM, R.; YUSUP, S.; AZLINA, W.; NEHZATI, S.; TAVASOLI, A. Investigation on syngas production via biomass conversion through the integration of pyrolysis and air–steam gasification processes. **Energy Conversion and Management**, v. 87, n. 2014, p. 670–675, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414007031>>. Acesso em: 22/12/2014.

ALMEIDA, S. C. A. DE; PEREIRA, P. V. DO V. EFICIÊNCIA DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA OPERANDO COM BIOGÁS. **VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**, p. 6, 2010.

ALVES, C. D. DA L. **Caracterização de um gaseificador do tipo downdraft**, 2010. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsortivos utilizando argilas comerciais e colloidal gas aphrons**, 2005. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO.

ANDREA, M.; MENDOZA, G.; OBANDO, S. Gaseificação E PIRÓLISE para A CONVERSÃO DA BIOMASSA EM eletricidade e biocombustíveis. .

ÁNGEL, J. D. M. **Estudo Experimental do Conjunto Gaseificador de Biomassa em Reator Co-corrente com Duplo Estágio de Fornecimento de Ar e Motor de Combustão Interna**, 2009. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ.

ARAUS, K.; REYES, F.; TOLEDO, M. Syngas production from wood pellet using filtration combustion of lean natural gas–air mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 15, p. 7819–7825, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914008325>>. Acesso em: 5/1/2015.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals . Part 1 : Pyrolysis systems. **Energy**

**Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>>. .

BALLONI, C. J. V. **CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA MADEIRA DE *Pinus elliottii***, 2009. Universidade Estadual Paulista.

BOMAN, C.; NORDIN, A.; BOSTRO, D.; MARCUS, O. Characterization of Inorganic Particulate Matter from Residential Combustion of Pelletized Biomass Fuels. , v. 48, n. 1, p. 338–348, 2004.

BROWN, S. L.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; BAKER, A. J. M. (1994) Phytoremediation Potential of *Thlaspi caerulescens* and Bladder Campion for Zinc- and Cadmium-Contaminated Soil. , v. 1157, p. 1151–1157, 1994.

CALFA, B. A. **Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção / Flotação para Remoção de Metais Pesados**, 2007. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CARNEIRO, A. DE C. O.; CASTRO, A. F. N. M.; OLIVEIRA, R. V.; et al. POTENCIAL ENERGÉTICO DA MADEIRA DE *Eucalyptus* sp. EM FUNÇÃO DA IDADE E DE DIFERENTES MATERIAIS GENÉTICOS. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, p. 375–381, 2014.

CASARETT; DOULL'S. **C ASARETT AND D OULL ' S TOXICOLOGY**. 1st ed. Kansas, 2008.

CELSO, A.; JÚNIOR, G.; LINDINO, C. A.; et al. Remoção de metais pesados tóxicos cádmio , chumbo e cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática ( *Eichornia crassipes* ) como bioindicador. , p. 9–14, 2008.

CELSO, A.; JUNIOR, G.; SELZLEIN, C. Uso de biomassa seca de aguapé ( *Eichornia crassipes* ) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. , v. 00, p. 103–108, 2009.

CHANG, A. C. C.; CHANG, H.-F.; LIN, F.-J.; LIN, K.-H.; CHEN, C.-H. Biomass gasification for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 14252–14260, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911013176>>. .

CHAVES, L. I. **MICROGERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA COM GÁS DE SÍNTESE DE UM GASEIFICADOR CONCORRENTE UTILIZANDO *Mazilaurus Itáuba***, 2012. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

COHCE, M. K.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4970–4980, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.066>>. .

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. BIOMASSA para energia. **Revista Brasileira do Aço**, v. 3, n. 64, p. 29, 2004.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. , v. 42, p. 1357–1378, 2001.

DUDYŃSKI, M.; DYK, J. C. VAN; KWIATKOWSKI, K.; SOSNOWSKA, M. Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation. **Fuel Processing Technology**, v. 131, n. 2015, p. 203–212, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382014004858>>. Acesso em: 29/12/2014.

EPE, E. DE P. E. Balanço Energético Nacional 2014. , 2014.

EVANGELOU, M. W. H.; EBEL, M.; SCHAEFFER, A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil . Effect , mechanism , toxicity , and fate of chelating agents. , v. 68, p. 989–1003, 2007.

FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. , v. 73, p. 1–10, 2004.

FIGUEIREDO, F. L.; FERNANDES, F.; PETRUCCI, A. L.; FURINI FILHO, R.; MARSURA, M. Produção de energia elétrica através da biomassa em sistema de gaseificação concorrente e grupo gerador com capacidade de 50 kVA. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 32, n. 2, p. 165–174, 2012. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/10186>>. Acesso em: 5/1/2015.

FIORI, L.; VALBUSA, M.; CASTELLO, D. Bioresource Technology Supercritical water gasification of biomass for H<sub>2</sub> production : Process design. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 139–147, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.116>>. .

FRANCO, C.; PINTO, F.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process q. **8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECANICA**, v. 82, p. 835–842, 2007.

GOLIN, D. M. **REMOÇÃO DE CHUMBO DE MEIOS LÍQUIDOS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM VEGETAL E RESÍDUOS VEGETAIS**. 2007. p. 124. Dissertação (Mestrado Engenharia Hidráulica). UFPR. Curitiba-PR, 2007.

GOWD, S. S.; REDDY, M. R.; GOVIL, P. K. Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau ( Kanpur ) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain , Uttar Pradesh , India. , v. 174, p. 113–121, 2010.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Ã. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources : A review. , v. 12, p. 504–517, 2008.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S. D.; PORDESIMO, L. O.; ADHIKARI, S. Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 5, p. 882–889, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953409000221>>. .

HOMEM, E. M. **Remoção de Chumbo , Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**, 2001. p. 132. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS- UNICAMP. São Paulo-SP, 2001.

HOSSEINI, M.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16446–16452, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991200479X>>. .

IEA, I. E. A. **Key World Energy STATISTICS**. 2014, 82 p.

IPEF, I. DE P. E E. F. PRODUTIVIDADE POTENCIAL DO PINUS. 2013, 11 p.

JANKOWSKY, I. P. VARIAÇÃO SAZONAL DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO PARA MADEIRA DE Pinus. **Instituto de pesquisas e estudos florestais**, v. 31, p. 41–46, 1965.

JEONG, C.; KIM, T.; LEE, K.; SONG, S.; CHUN, K. M. Generating efficiency and emissions of a spark-ignition gas engine generator fuelled with biogas–hydrogen blends. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 23, p. 9620–9627, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909015390>>. Acesso em: 8/1/2015.

KAEWLUAN, S.; PIPATMANOMAI, S. Potential of synthesis gas production from rubber wood chip gasification in a bubbling fluidised bed gasifier. **Energy Conversion Management**, v. 52, n. 1, p. 75–84, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410002566>>. Acesso em: 6/1/2015.

KELLER, C.; LUDWIG, C.; DAVOLI, F.; WOCHLE, J. Thermal Treatment of Metal-Enriched Biomass Produced from Heavy Metal Phytoextraction. **Environ. Sci. Technol**, v. 39, n. 9, p. 3359–3367, 2005.

KINTO, Oscar Tadashi, GALVAO, Luiz Claudio Ribeiro, GRIMONI, Jose Aquiles Baeso *et al.* Energia da gaseificação de biomassa como opção energética de desenvolvimento limpo.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Proceedings online...** Available from: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022002000100061&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000100061&lng=en&nrm=abn)>. Access on: 26 Feb. 2015.

KRUSE, A.; GAWLIK, A. Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction

Pathways. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 2, p. 267–279, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0202773>>. .

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Fixed bed column study for Cd ( II ) removal from wastewater using treated rice husk. , v. 129, p. 253–259, 2006.

LEMENIH, M.; BEKELE, T. Effect of age on calorific value and some mechanical properties of three Eucalyptus species grown in Ethiopia. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 3, p. 223–232, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953404000157>>. Acesso em: 5/1/2015.

LIU, J.; LI, K.; XU, J.; et al. Lead toxicity, uptake, and translocation in different rice cultivars. **Plant Science**, v. 165, n. 4, p. 793–802, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168945203002735>>. Acesso em: 5/8/2014.

LOESER, M.; REDFERN, M. A. Overview of Biomass Conversion and Generation Technologies. **International universities power engineering conference**, v. 43, p. 1–4, 2008.

MARTÍNEZ, J. D.; SILVA LORA, E. E.; ANDRADE, R. V.; JAÉN, R. L. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3465–3480, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411002510>>. Acesso em: 6/1/2015.

MASUM, B. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; et al. Effect of ethanol–gasoline blend on NO<sub>x</sub> emission in SI engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 209–222, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113002050>>. Acesso em: 8/1/2015.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass ( part 2 ): conversion technologies. , v. 83, n. July 2001, p. 47–54, 2002.

MENEZES, M. J. S. **PODER CALORÍFICO E ANÁLISE IMEDIATA DA MARAVALHA DE PINUS (Pinus sp) E ARAUCÁRIA (Araucaria angustifolia) DE REFLORESTAMENTO COMO RESÍDUOS DE MADEIREIRA**, 2013 65p. Dissertação (Mestrado Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel-PR, 2013.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. , , n. 4, p. 848–889, 2006.

PEREIRA, E. G.; SILVA, J. N.; OLIVEIRA, J. L.; MACHADO, C. S. Sustainable energy: A review of gasification technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4753–4762, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002985>>. .

QI, Z. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. , v. 48, p. 87–92, 2007.

RAMOS, F.; COSTA, J. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. , v. 15, n. 2, p. 119–129, 2004.

RASKIN, I.; ENSLEY, B.; WILEY, J. Phytoremediation of Toxic Metals. Using Plants to Clean Up the Environment. **Plant Science**, v. 160, p. 1073–1075, 2001.

REED, T. B.; WALT, R.; ELLIS, S.; DAS, A.; DEUTCH, S. SUPERFICIAL VELOCITY - THE KEY TO DOWNDRAFT GASIFICATION. **4th Biomass Conference of the Americas**, p. 8, 1999.

RELOVA, I.; VIGNOTE, S.; LEÓN, M. A.; AMBROSIO, Y. Optimisation of the manufacturing variables of sawdust pellets from the bark of *Pinus caribaea* Morelet: Particle size, moisture and pressure. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 10, p. 1351–1357, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953409000920>>. Acesso em: 5/1/2015.

RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon : characterization , kinetic study and modeling. , v. 24, p. 389–401, 2001.

ROBINSON, B. H. Critical Review Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction. , v. 40, n. 17, p. 5225–5232, 2006.

SÁINZ, D.; DIÉGUEZ, P. M.; URROZ, J. C.; et al. Conversion of a gasoline engine-generator set to a bi-fuel (hydrogen/gasoline) electronic fuel-injected power unit. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13781–13792, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911017745>>. Acesso em: 8/1/2015.

SAXENA, R. C.; SEAL, D.; KUMAR, S.; GOYAL, H. B. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 7, p. 1909–1927, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032107000482>>. .

SILVA, B. D. C. M. **Estudo da Adsorção de Chumbo (Pb) por Ensaios de Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados: Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira - SP)**, 2013. 214p. Dissertação (Mestrado Geotecnia) Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2013.

SILVA, J. N.; SOBRINHO, J. C.; SAIKI, E. T. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA NA SECAGEM DE PRODUTOS AGRÍCOLAS VIA GASEIFICAÇÃO COM COMBUSTÃO ADJACENTE DOS GASES PRODUZIDOS. **Eng. Agríc., Jaboticabal**, v. 24, n. 2, p. 405–411, 2004.

SILVA, M. L. DA; FERNANDES, N. S. Análise da Serragem de Madeira utilizada como adsorvente dos metais. , v. 6, p. 37–45, 2010.

SINGH, C. K.; SAHU, J. N.; MAHALIK, K. K.; et al. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 1-2, p. 221–8, 2008.

SRIRANGAN, K.; AKAWI, L.; MOO-YOUNG, M.; CHOU, C. P. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. **Applied Energy**, v. 100, p. 172–186, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.012>>. .

TATY-COSTODES, V. C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, n. 1-3, p. 121–142, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389403002851>>. Acesso em: 5/1/2015.

TATY-COSTODES, V. C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; HO, Y.-S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column. **Journal of hazardous materials**, v. 123, n. 1-3, p. 135–44, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15894423>>. Acesso em: 5/1/2015.

VEZIROĞLU, T. N.; ŞAHİN, S. 21st Century's energy: Hydrogen energy system. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 7, p. 1820–1831, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890407004281>>. .

VISSOTTO, J. P.; MAZZONETTO, A. W.; NEVES, R. C.; SÁNCHEZ, E. M. S.; SÁNCHEZ, C. G. Caracterização de *Pinus*, *Eucaliptus*, Casca de *Eucaliptus* e Resíduos Florestais e de Destoca para fins energéticos. **VI I Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, v. 7, p. 2–10, 2012.

YANG, W.-C. **HANDBOOK of FLUIDIZATION and FLUID-PARTICLE SYSTEMS**. NEW YORK, Ed. Marcel, Denkker, Inc, New York. 2003. 831 p.

YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper. , v. 80, p. 33–42, 2000.