

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

LUCAS EDUARDO WILLE DE SOUZA

**PROCESSO CONTÍNUO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO SYNGAS EM CINZA
LEVE DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL**

**Bagé
2024**

LUCAS EDUARDO WILLE DE SOUZA

**PROCESSO CONTÍNUO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO SYNGAS EM CINZA
LEVE DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Ana Rosa Costa Muniz

**Bagé
2024**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S729p Souza, Lucas.

Processo contínuo de adsorção de enxofre do *syngas* em cinza leve da gaseificação do carvão mineral / Lucas Eduardo Wille de Souza

50 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -- Universidade
Federal do Pampa, Engenharia Química, 2024.

"Orientação: Ana Rosa Muniz".

1. Sulfeto de hidrogênio. 2. Adsorção gasosa. 3. Adsorção contínua.

I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

LUCAS EDUARDO WILLE DE SOUZA

**PROCESSO CONTÍNUO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO SYNGAS EM CINZA LEVE DA
GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 05 de agosto de 2024.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Rosa Costa Muniz
Orientador
UNIPAMPA

Profa. Dra. Tânia Regina de Souza
UNIPAMPA

Profa. Dra. Luisa Bataglin Avila
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/08/2024, às 10:08, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/08/2024, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **LUIZA BATAGLIN AVILA, PROFESSOR MAGISTERIO SUPERIOR - SUBSTITUTO**, em 07/08/2024, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1510597** e o código CRC **65658A2A**.

Referência: Processo nº 23100.013570/2024-12 SEI nº 1510597

RESUMO

O sulfeto de hidrogênio é um subproduto da gaseificação do carvão mineral, um processo em que o carvão é convertido em gás de síntese para uso como combustível, geração de energia limpa e matéria-prima para produção de insumos, como metanol e ácido acético. O H₂S é produzido quando minerais, contendo enxofre, reagem com vapor de alta temperatura, podendo ter impactos negativos na qualidade do *syngas* produzido, além de causar corrosão e redução da vida útil do equipamento. A remoção do H₂S é importante para a viabilidade comercial da gaseificação do carvão mineral, assim como para a segurança dos trabalhadores e do meio ambiente. A fim de mitigar o sulfeto de hidrogênio do *syngas*, neste estudo foi empregada a adsorção gasosa, método de baixo custo, com menor gasto energético. Para isso, foi usado um sólido com afinidade pelo gás, como material adsorvente, que apresenta alta porosidade e partículas de diâmetro reduzido, como é o caso da cinza leve oriunda do processo de gaseificação do carvão mineral, além de agregar valor a um resíduo. Este trabalho tem por finalidade amenizar impactos ambientais realizados por compostos tóxicos sulfurosos, presentes no *syngas*, visando melhorar o desempenho e a sustentabilidade do processo de gaseificação. A parte experimental inclui a caracterização do carvão mineral (granulometria, massa específica, análises imediatas, elementar) e da cinza leve (estrutura molecular por DRX, morfologia por MEV, granulometria e massa específica). A adsorção de H₂S foi testada em um protótipo de torre de adsorção, com rendimento na remoção de enxofre e construção da curva de ruptura, para futuro *scale up* do processo. As análises granulométricas indicaram diâmetros médios de partículas de 55,75 µm para o carvão e 25,59 µm para a cinza leve. O ρ_{real} do carvão foi 1,56 g/cm³ e o da cinza leve 1,81 g/cm³, com ρ_{bulk} de 0,9 g/cm³ e 0,72 g/cm³, respectivamente. Na etapa seguinte, a adsorção de sulfeto de hidrogênio foi testada em um protótipo de torre de adsorção gasosa. A eficiência da torre avaliada foi de 25,68% para a remoção de enxofre, e a curva de ruptura foi construída, com valores de tempo de ruptura de 2 min, tempo ideal de adsorção 5 min e tempo total de operação igual a 15 minutos. As análises mostraram que a cinza leve, composta majoritariamente por óxidos de silício e magnésio, possui uma estrutura simétrica e porosa, demonstrando seu potencial como adsorvente em aplicações ambientais.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio. Adsorção gasosa. Adsorção contínua. Curva de ruptura.

ABSTRACT

Hydrogen sulfide is a byproduct of coal gasification, a process in which coal is converted into synthesis gas for use as fuel, clean power generation, and as a feedstock for producing inputs like methanol and acetic acid. H₂S is produced when sulfur-containing minerals react with high-temperature steam, potentially impacting the quality of the produced syngas negatively, as well as causing corrosion and reducing the equipment's lifespan. The removal of H₂S is crucial for the commercial viability of coal gasification, as well as for the safety of workers and the environment. To mitigate hydrogen sulfide in syngas, this study employed gas adsorption, a low-cost method with lower energy consumption. A solid with an affinity for the gas, such as an adsorbent material with high porosity and small particle diameter, was used. Fly ash from the coal gasification process was utilized, adding value to a waste product. This work aims to reduce the environmental impacts of sulfurous toxic compounds present in syngas, improving the performance and sustainability of the gasification process. The experimental part includes the characterization of coal (particle size distribution, specific gravity, proximate and ultimate analyses) and fly ash (molecular structure by XRD, morphology by SEM, particle size distribution, and specific gravity). H₂S adsorption was tested in a prototype adsorption tower, with efficiency in sulfur removal and breakthrough curve construction for future process scale-up. Particle size analyses indicated average particle diameters of 55.75 μm for coal and 25.59 μm for fly ash. The true density of coal was 1.56 g/cm³ and for fly ash, it was 1.81 g/cm³, with bulk densities of 0.9 g/cm³ and 0.72 g/cm³, respectively. In the next step, hydrogen sulfide adsorption was tested in a prototype gas adsorption tower. The tower's evaluated efficiency was 25.68% for sulfur removal, and the breakthrough curve was constructed, with breakthrough time values of 2 minutes, optimal adsorption time of 5 minutes, and total operation time of 15 minutes. Analyses showed that fly ash, mainly composed of silicon and magnesium oxides, has a symmetrical and porous structure, demonstrating its potential as an adsorbent in environmental applications.

Keywords: Hydrogen sulfide. Gas adsorption. Continuous adsorption. Breakpoint.

LISTA DE FIGURAS

TCC

Figura 1 – Etapas da formação do carvão.....	14
Figura 2 – Localização das principais jazidas de carvão no RS, SC e PR.....	16
Figura 3 – Processo de gaseificação e aplicações do <i>syngas</i>	20
Figura 4 – Exemplo de uma adsorção em partícula porosa.....	26
Figura 5 – Exemplo de adsorção em monocamada e multicamada.....	27
Figura 6 – Isotermas de adsorção classificação BET.....	28
Figura 7 – Curva de ruptura genérica da zona de transferência de massa.....	29
Figura 8 – Curva de ruptura.....	30

ARTIGO

Figura 1 – Representação esquemática do processo de gaseificação.....	34
Figura 2 – Representação da coluna de adsorção.....	34
Figura 3 – Torre de Adsorção.....	35
Figura 4 – Análise granulométrica a laser do carvão mineral.....	36
Figura 5 – Análise granulométrica a laser da cinza leve.....	36
Figura 6 – Difratoograma da Cinza Leve.....	37
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura.....	37
Figura 8 – Curva de ruptura do H ₂ S.....	38

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação dos tipos de gaseificadores mais usados.....	21
Quadro 2 – Comparação entre os tipos de adsorção.....	26

LISTA DE TABELAS

TCC

Tabela 1 – Produção de carvão mineral por Estado (tonelada).....	17
Tabela 2 – Vendas por setor de consumo de cada empresa no Brasil em 2021 em toneladas..	18
Tabela 3 – Reações da Gaseificação.....	20
Tabela 4 – Efeito a exposição de H ₂ S.....	23

ARTIGO

Tabela 1 – Análises imediata e elementar do carvão mineral.....	35
Tabela 2 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X do carvão mineral.....	36
Tabela 3 – Distribuição granulométrica.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCM	Associação Brasileira de Carvão Mineral
BET	Brunauer Emmett Teller
CL	Cinza Leve
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CRM	Companhia Riograndense de Mineração
DRX	Difratômetros de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
FTS	Fischer-Tropsch Synthesis
GEE	Gases do Efeito Estufa
GSA	<i>Gateway to South America</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
LEC	Laboratório de Energia e Carboquímica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	Partes por milhão
PR	Paraná
RS	Rio Grande do Sul
SC	Santa Catarina
SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
<i>Syngas</i>	<i>Synthetic Gas</i>
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Variável	Dimensão
$ALMU$	Altura do leito não utilizada	[L]
A_t	Área de seção transversal	[L ²]
C	Concentração de adsorbato	[M.L ⁻³]
C_0	Concentração inicial de adsorbato	[M.L ⁻³]
$[H_2S]$ ppm	Concentração de H ₂ S em ppm	[-]
L	Altura do leito	[L]
q_g	Vazão volumétrica de gás	[L ³ .T ⁻¹]
q_t	Capacidade máxima de adsorção	[M]
q_e	Capacidade de adsorção	[M]
t_0	Tempo de operação	[T]
t_b	Tempo de ruptura	[T]
t_e	Tempo ideal de adsorção	[T]
t_{sat}	Tempo de saturação	[T]
u_s	Velocidade de frente estequiométrica	[L.T ⁻¹]
v_0	Velocidade superficial	[L.T ⁻¹]
ε	Porosidade do leito	[-]
ρ_{bulk}	Massa específica aparente	[M.L ⁻³]
ρ_{real}	Massa específica real	[M.L ⁻³]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. Carvão.....	14
3.1.1. Reservas de carvão.....	15
3.1.2. Geração de cinzas de carvão	18
3.2. Gaseificação	19
3.3. <i>Syngas</i>	22
3.4. Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S).....	23
3.5. Quantificação do H ₂ S.....	24
3.6. Adsorção	25
3.6.1. Isotermas de adsorção.....	27
3.7. Leito Fixo	28
3.8. Curva de ruptura.....	30
4 ARTIGO	31
5 CONCLUSÃO	42
6 PROPOSTAS FUTURAS	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um subproduto da gaseificação do carvão mineral, produzido quando minerais contendo enxofre reagem com vapor de alta temperatura. A presença de H_2S pode afetar a eficiência e desempenho ambiental do processo de gaseificação, assim como a qualidade do *syngas* produzido, e pode causar corrosão em equipamentos (SÜFFERT; FERNANDO; ALBUQUERQUE, 1997).

É um gás ácido incolor e corrosivo, altamente tóxico e extremamente inflamável. Possui o odor característico de ovos podres e devido à sua maior densidade em relação ao ar, tende a se acumular em áreas com baixa ventilação (CHARISIOU *et al.*, 2016; CRISCI *et al.*, 2019). O limite de detecção é equivalente a 4,7 ppb no ar, concentração na qual 50% das pessoas conseguem sentir seu odor peculiar. A principal via de exposição humana é a inalação, sendo rapidamente absorvido pelos pulmões (ROBERTS *et al.*, 2006). A exposição prolongada a baixas concentrações (cerca de 30 ppm) ou altas concentrações (100-150 ppm) pode levar à perda da capacidade de sentir o odor do gás, devido à paralisia do nervo olfativo e podendo levar a óbito (LINDERNMANN *et al.*, 2010). Além disso também acusas dados ao meio ambiente podendo ser tóxicas para plantas e vegetações, causando danos à folhagem e reduzindo a taxa de crescimento, contaminando o solo e se infiltrando em corpos d'água (CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD, 2016).

Para contornar estes problemas, empregam-se estratégias para remover o sulfeto de hidrogênio do *syngas*, como é o caso da adsorção sólido-gás sendo um processo que não apresenta elevado custo, por ser isento de gastos energéticos. Na adsorção, são retidas as partículas de sulfeto de hidrogênio por meio de um sólido (adsorvente) com afinidade para H_2S . Os adsorventes podem variar em sua composição, mas basicamente, a maioria consiste em materiais porosos e de partículas de diâmetro reduzido, podem ser empregados como adsorventes para a separação e purificação de gases (LINDERNMANN *et al.*, 2010).

O presente trabalho contribui para o uso de um resíduo gerado no processo gaseificação, além de amenizar impactos ambientais. Foi realizada a adsorção de H_2S em leito de fixo com um processo contínuo, por meio de cinza leves como adsorvente de compostos tóxicos presentes no *syngas*, visando melhorar o desempenho e a sustentabilidade dos processos de gaseificação do carvão mineral. Segundo Lucena *et al.*, (2018), a cinza leve, sem tratamento, apresenta potencial para ser utilizada com adsorvente, suas estruturas químicas cristalinas fazem dela um bom adsorvente, podendo conter até aproximadamente 36% de carvão desvolatilizado. Durante

os ensaios de gaseificação, esse carvão sofre alterações estruturais durante a reação, reduzindo seu tamanho e aumentando a área superficial, o beneficiando como possível adsorvente para adsorção.

A remoção do H_2S é importante para a viabilidade comercial da gaseificação do carvão mineral, assim como para a segurança dos trabalhadores e do meio ambiente. Além disso gera valor agregado ao subproduto da gaseificação, que é a cinza leve, sem que haja a necessidade de nenhum tratamento ou beneficiamento preventivo do adsorvente.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um processo contínuo de adsorção de enxofre do *syngas* em cinza leve proveniente da gaseificação do carvão.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterização química do carvão (análise imediata, análise elementar e composição química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX));
- Caracterizar as cinzas leves proveniente da gaseificação de carvão rico em enxofre, através de ensaios físico-químicos como, estrutura molecular (DRX), morfologia (MEV), densidade *bulk* e real e poder calorífico superior.
- Montar um protótipo de torre de adsorção;
- Determinar e analisar a curva de ruptura da torre de adsorção;
- Determinar a eficiência de remoção de enxofre.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

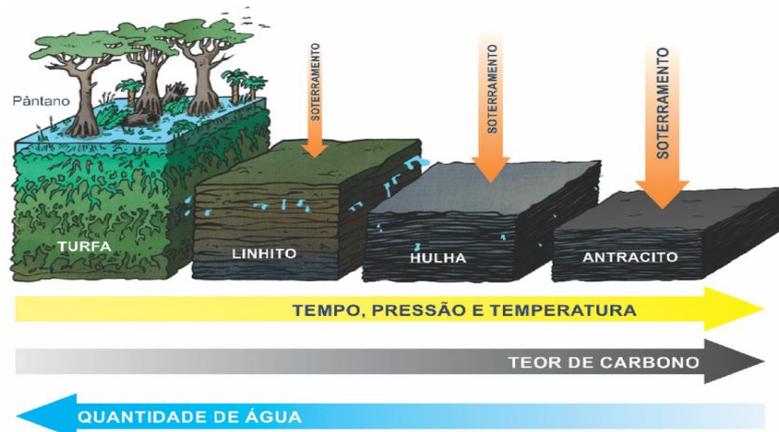
3.1. Carvão

O carvão mineral é o combustível não-renovável de maior abundância no globo terrestre. Estima-se que foi gerado há cerca de 300 milhões de anos e ganhou maior importância para a economia mundial posteriormente à Primeira Revolução Industrial, ocorrida na Inglaterra no século 19, com o desenvolvimento da máquina a vapor. Segundo Francisco (2015) o carvão mineral é considerado a segunda maior fonte de energia utilizada do mundo. É constituído por formação de material fóssil rochoso, agregado pela sedimentação de material vegetal sob alta pressão e compactação em depósitos orgânicos. Com a elevação de temperatura perde oxigênio e nitrogênio, fazendo com que aumente sua concentração de carbono, processo denominado de carbonificação.

Os carvões, do ponto de vista químico, caracterizam-se pelo seu teor de carbono, que costuma ser por volta de 55% a 95%. Do menor para o maior teor de carbono fixo, eles são divididos em, respectivamente, turfa, linhito, hulha (betuminoso), antracito e grafita, sendo esse último o que apresenta maior pureza, mas não é considerado combustível, os quatro tipos mais encontrados são demonstrados na Figura 1 (CPRM, 2017).

O grau de carbonificação é conhecido também como grau de evolução (*rank*), já a relação entre a matéria orgânica e inorgânica na camada é conhecida como grade, sendo essas importantes propriedades para entendimento do carvão.

Figura 1 – Etapas da formação do carvão



Fonte: KUCHENBECKER (2018)

Turfa: apresenta teor de carbono entre 55% e 60% em base seca, com teor de água alto, próximo a 75%, já nos demais carvões é de 8% a 10%. Composto de camadas de restos vegetais, é considerado o primeiro estágio da formação do carvão, com formação geológica curta comparada com outros tipos. Mesmo apresentando propriedades inflamáveis, não é empregado como combustível nas indústrias, devido ao seu baixo teor de carbono (BRANCO, 2014; KUCHENBECKER, 2018).

Linhito: com o início de sua formação sendo posterior a turfa, contém teor de carbono de 67% a 78%. Nesse caso, a massa vegetal encontra-se mais compactada e com maior quantidade de carbono, sendo mais utilizada na siderurgia (BRANCO, 2014; KUCHENBECKER, 2018).

Hulha: essa rocha sedimentar exibe teor de carbono maior que suas antecessoras, de 80% a 90%. É composta de restos vegetais parcialmente conservados, minerais, água em baixo teor e elementos voláteis, sendo consumida como combustível ou até mesmo como redutor de óxidos de ferro. Utilizado na aplicação de coque por meio artificial, através do seu aquecimento em ambiente fechado, sem que entre em combustão (BRANCO, 2014; KUCHENBECKER, 2018).

Antracito: dos tipos apresentados é o que corresponde a forma mais pura do carvão mineral, com teor de 96% de carbono, com presença de poucos elementos voláteis. Possui cor preta e brilhante e possui alto poder calorífico comparado aos demais. Queima de forma mais lenta e produz pouca fuligem e, devido a essa propriedade, tem um maior valor de mercado agregado comparado aos demais tipos (BRANCO, 2014; KUCHENBECKER, 2018).

3.1.1. Reservas de carvão

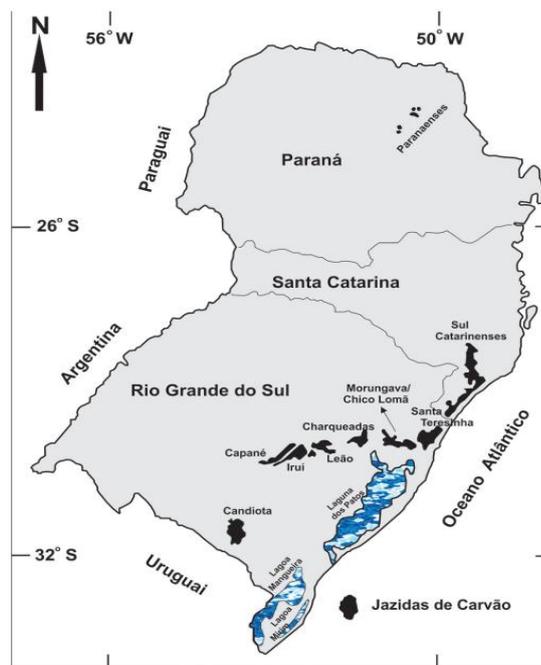
O carvão mineral é encontrado em todos os continentes do mundo, com uma presença marcante na matriz energética mundial. De acordo com a IEA (International Energy Agency, 2022), este recurso responde por um terço da energia produzida globalmente, e por 41% da oferta de eletricidade, mantendo-se estável nos próximos anos. As reservas mundiais estimadas somam 1,13 trilhão de toneladas, concentradas principalmente em cinco países: Estados Unidos, China, Rússia, Austrália e Índia.

O Brasil conta com 0,6% das reservas mundiais de carvão mineral, sendo responsável por apenas 0,1% de seu beneficiamento. Internamente, a energia proveniente do carvão mineral responde por 5,5% da matriz energética brasileira, além de 2,9% da matriz energética elétrica, para a próxima década, projeta-se que a capacidade instalada de carvão mineral será de 3,9 GW (GSA, 2022).

De acordo com o relatório da IEA intitulado "Carvão 2023: análise e previsão até 2026", a demanda global por carvão deve atingir 8,54 bilhões de toneladas em 2026. Esse valor, que inclui usos energéticos e não energéticos, representa um aumento de 1,4% em comparação a 2022, estabelecendo um novo recorde de consumo mundial de carvão.

Na Bacia do Paraná as ocorrências de carvão situam-se na sua faixa leste de afloramento e concentram-se na Formação Rio Bonito (Permiano Inferior) do Grupo Guatá. Abrangem os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Figura 2). As maiores reservas conhecidas encontram-se em Candiota, Capané, Iruí, Leão, Morungava-Chico Lomã e Santa Terezinha (Rio Grande do Sul) e Jazida Sul Catarinense (Santa Catarina). Jazidas de menor porte estão localizadas em Cerquilha, Buri e Monte Mor (São Paulo), Sapopema-Cambuí e Figueira (Paraná) e São Sepé, Pantano Grande, Charqueadas, Arroio dos Ratos, Faxinal, Sul do Leão e Gravataí (Rio Grande do Sul) (ADE; ARAUJO; RODRIGUES, 2019).

Figura 2 –Localização das principais jazidas de carvão no RS, SC e PR.



Fonte: (ADE; ARAUJO; RODRIGUES, 2019).

A jazida de Figueira, localizada no nordeste do Estado do Paraná, possui uma única camada de carvão a 40 metros de profundidade, com duas unidades de 20 e 40 cm separadas por uma camada de siltito carbonoso. As condições paleoambientais relacionadas ao estuário possibilitaram a deposição irregular da camada. A associação paleoflorística descrita por Ricardi-Branco *et al.* (2003), proveniente do nível síltico intermediário confirma a composição da camada (ADE; ARAUJO; RODRIGUES, 2019).

Atualmente, o carvão mineral brasileiro é utilizado principalmente para geração de energia elétrica, com reservas suficientes para prover o mineral por mais de 500 anos. Porém, o carvão siderúrgico nacional não atende às exigências técnicas, sendo necessário importar todo o carvão mineral para uso siderúrgico. Para maior utilização, recursos científicos e tecnológicos avançados devem ser empregados juntamente com uma forte inovação (ADE; ARAUJO; RODRIGUES, 2019; ABCM, 2021).

A produção e o uso limpo e eficiente do carvão mineral devem contar com recursos científicos e tecnológicos avançados, além de inovação, para sua maior utilização em usinas termelétricas, na siderurgia e na carboquímica (ADE; ARAUJO; RODRIGUES, 2019). No Brasil, a combustão empregada é a pulverizada, com granulometria abaixo de 0,15 mm e teores de cinzas de 30% a 50%, dependendo do carvão. Novos projetos contemplam o uso de combustão em leito fluidizado adequada para carvões com teores de cinzas mais elevados (ADE; ARAUJO; RODRIGUES, 2019; ABCM, 2021).

Na Tabela 1 pode-se observar a produção regional do carvão mineral, segundo os dados disponíveis na Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM).

Tabela 1 – Produção de carvão mineral por Estado (tonelada).

Ano	Rio Grande do Sul	Santa Catarina	Paraná	Total
2012	4.432.300	6.053.109	315.131	10.800.540
2013	6.109.811	7.615.062	272.505	13.997.378
2014	6.335.163	6.940.112	267.996	13.543.271
2015	6.259.740	6.316.770	340.000	12.916.510
2016	4.840.598	5.986.077	209.696	11.036.371
2017	3.619.998	6.352.556	207.230	10.179.784
2018	3.626.298	6.467.265	390.230	10.483.793
2019	3.613.478	5.518.780	301.558	9.433.816
2020	3.391.575	5.614.266	152.547	9.158.388
2021	5.956.309	5.992.758	121.755	12.070.822

Fonte: ABCM (2021).

Assim como constatado pelo relatório anual da ABCM, o estudo da produção e mercado das carboníferas, pode-se observar que no sul do país os estados Rio Grande do Sul e Santa Catarina, respectivamente, são principais produtoras de carvão ao longo dos anos, apresentando maior mineração em toneladas por ano, seguido do Paraná, onde em 2021 apresentou o menor número registrado desde o levantamento de dados em 2012.

A Tabela 2 mostra o consumo em toneladas distribuído por setor, sendo o foco das carboníferas no mercado elétrico, com exceção da Copelmi que prioriza a demanda de outras áreas.

Tabela 2 – Vendas por setor de consumo de cada empresa no Brasil em 2021 em toneladas.

Setor	Cambuí	Copelmi	C.R.M	Seival	Total
Alimentos	-	25.068	-	35.222	60.290
Cerâmico	-	133.825	-	-	133.825
Cimento	-	10.927	-	3.578	14.505
Elétrico	47,219	-	1.110.000	2.142.452	3.252.452
Mineração	-	389.219	-	-	389.219
Papel Celulose	-	201.678	-	-	201.678
Petroquímica	-	276.660	-	-	276.660
Outros	64.135	28.210	9.522	-	12.732
Total	11.354	1.065.587	1.209.522	2.181.252	4.456.361

Fonte: ABCM (2021)

A tabela apresentada destaca a distribuição de produção/atividade em diversos setores (Alimentos, Cerâmico, Cimento, Elétrico, Mineração, Papel Celulose, Petroquímica e Outros) através de diferentes unidades (Cambuí, Copelmi, C.R.M e Seival), resultando em um total geral de 4.456.361. O setor Elétrico é o mais significativo, com um volume total de 3.252.452, principalmente contribuído por Seival e C.R.M. A unidade Copelmi é notável por sua diversificação, contribuindo substancialmente para setores como Mineração (389.219), papel celulose (201.678) e petroquímica (276.660). Essas informações são cruciais para identificar áreas de alta produtividade e setores que impulsionam a maior parte das operações, orientando decisões estratégicas e alocação de recursos.

3.1.2. Geração de cinzas de carvão

A queima de carvão mineral para a produção de energia elétrica resulta na geração de grandes quantidades de subprodutos, os quais são compostos principalmente por cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias. Dessas, as cinzas volantes de carvão são o subproduto mais comum (QUEROL *et al.*, 2002; ROHDE e MACHADO, 2016).

O carvão brasileiro possui maior teor de cinzas em comparação a carvões estrangeiros, aumentando assim a geração de cinzas volantes (IZIDORO, 2013). De acordo com Rohde e Machado (2016), o estado do Rio Grande do Sul produziu 1,5 milhões de toneladas/ano de cinzas volantes e 700 mil toneladas/ano de cinzas de fundo. As previsões são que até o final da década, com a implementação de novas usinas termelétricas, a produção de cinzas ultrapassará os 5 milhões de toneladas/ano.

A eliminação inadequada desse resíduo tem se tornado uma questão ambiental urgente, onde muitas vezes é descartado em minas abandonadas, lagoas, aterros ou simplesmente depositados ao ar livre. Com o passar do tempo, esse material pode se infiltrar nas águas subterrâneas e solo, causando contaminação. Portanto, investigações sobre possíveis usos para esse resíduo se tornam cada vez mais importantes. É necessário que sejam desenvolvidas novas formas de aproveitamento desse material, para reduzir os impactos negativos quando descartado de forma irregular no solo e/ou na água (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015).

Uma das alternativas para o uso das cinzas de carvão, é a aplicação como adsorvente no processo de adsorção. Segundo Lucena *et al.*, (2018), a cinza leve da gaseificação do carvão mineral, em gaseificador de leito fluidizado borbulhante, contém 36,7% de carvão devolatilizado. Experimentos de gaseificação demonstraram que o carvão sofre modificações estruturais durante a reação, tornando-se menor e aumentando a sua área superficial (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015). Estes resultados evidenciam que o descarte do carvão acarreta uma perda de energia e de custos durante o processo de gaseificação, o que o torna em um material com uma aplicação potencial como adsorvente.

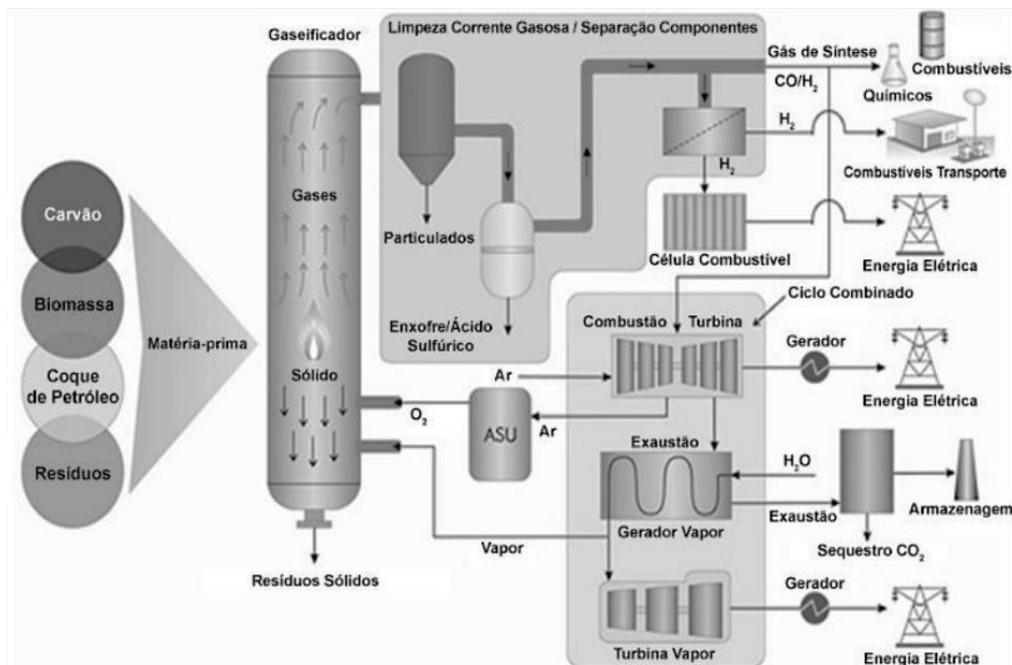
3.2. Gaseificação

O carvão mineral contribui em 45,9% para a emissão de GEE (Gases de Efeito Estufa). Há maior interesse em aproveitamentos desta fonte com o objetivo de reduzir seus impactos ambientais e aumentar sua eficiência. Como parte deste processo, desenvolveu-se a carboquímica, que consiste na gaseificação do carvão e sua transformação em insumos químicos. A China, e outros países que são principais nas questões ambientais, têm investido nessa área. O país asiático possui 86% da capacidade mundial de gaseificação de carvão, aproximadamente 200 milhões toneladas ao ano e estas projeções devem se ampliar até 2026, chegando a 300 milhões toneladas ano (GSA, 2022; IEA, 2021).

Gaseificação é o termo empregado ao descrever reações termoquímicas que ocorrem em um combustível sólido, carvão ou biomassa, na presença de oxigênio gasoso ou ar, em

quantidades sub-estequiométricas, para não ocasionar uma combustão da matéria. Pode-se dizer que a gaseificação é um processo de queima incompleta (BOERRIGTER *et al.*, 2004). A composição do gás formado, está relacionada diretamente com os aspectos da operação (Figura 3), como o tipo de reator, características do ar ou oxigênio, temperatura a ser submetida, pressão, tempo de residência e por fim, mas não menos importante, às propriedades da matéria-prima, como por exemplo a presença dos materiais voláteis, carbono fixo, reatividade e cinza (BOERRIGTER *et al.*, 2004).

Figura 3 – Processo de gaseificação e aplicações do syngas.



Fonte: MASSANEIRO (2019).

Segundo ABCM (2021) as principais reações químicas envolvidas no processo de gaseificação são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Reações da Gaseificação

Tipo de Reações	Reação Química
Combustão com oxigênio	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$
Gaseificação com oxigênio	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$
Gaseificação com vapor	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$
Gaseificação com CO_2 (Reação de Boudouard)	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$
Reação Shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
Gaseificação com Nitrogênio	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$
Reação Metanização	$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$

Fonte: ABCM (2021).

Segundo a ABCM (2021), atualmente há três processos de gaseificação que se destacam entre os diversos tipos que existem, sendo eles:

Leito fixos – é conhecida como leito fixo devido à camada de carvão estar suportada dentro do gaseificador por grelhas fixas e mantendo uma espessura mais ou menos constante. O carvão move-se de cima para baixo lentamente, passando por zonas distintas, com saída dos resíduos (cinzas) pelo fundo do equipamento. O vapor de ar ou O₂, agentes de gaseificação, circulam de forma ascendente, chamado de fluxo contracorrente (ABCM, 2021).

Leito fluidizado – requer que haja uma alimentação de ar ou O₂ e vapor pressurizado por baixo da tela da câmara de combustão vertical e com uma alimentação de matéria (carvão) por cima, assim o oxigênio e o vapor mantêm o carvão moído em suspensão, o fluidizando. A velocidade dos gases é aquela apenas necessária ao processamento das reações. Sendo assim, as interações entre fluidos e partículas ocorrem com maior intensidade e o processo de gaseificação é mais completo que o leito fixo (ABCM, 2021).

Leito arrastado – nesse processo as partículas de carvão devem apresentar o menor diâmetro possível (pulverizadas), geralmente se emprega o oxigênio para gaseificação e seu fluxo é co-corrente. Grandes diversidades de carvões podem ser gaseificadas por esse processo. Devido a sua elevada temperatura de operação, ocasiona a fusão de carvão e cinzas (ABCM, 2021).

As características que cada tipo de leito apresenta, estão sumarizadas no Quadro 1, onde consta uma breve comparação entre os três principais modelos adotados de gaseificadores.

Quadro 1 – Comparação dos tipos de gaseificadores mais usados.

Regime de Fluxo	Leito Fixo	Leito Fluidizado	Leito Arrastado
Analogia à combustão	Combustor por grade	Combustor por leito fluidizado	Combustor de carvão pulverizado
Tipo de combustão	Somente sólido	Somente sólido	Sólido e líquido
Tamanho do combustível	5-50 mm	0,5-5mm	<500 microns
Tempo de residência	15-30 minutos	5-50 segundos	1-10 segundos
Oxidante	Ar ou O ₂	Ar ou O ₂	Recomendado O ₂
Temperatura do gás de saída	400-500 °C	700-900 °C	900-1400 °C
Exemplos comerciais	<i>Lurgi dry-ash (non-slagging), BGL (slagging)</i>	<i>ICT U-Gas, HT Winkler, KRW</i>	<i>GE (Texaco), Shell, Prenflo, E-Gas, Noell</i>

Fonte: ABCM (2021).

O quadro apresenta uma comparação entre três regimes de fluxo: No Leito Fixo, a combustão ocorre apenas com sólidos em tempos de residência de 15-30 minutos e temperaturas de gás de 400-500 °C, com exemplos como Lurgi dry-ash. O Leito Fluidizado também queima sólidos, mas em tempos mais curtos (5-50 segundos) e temperaturas mais altas (700-900 °C), com exemplos como ICT U-Gas. Já o Leito Arrastado pode queimar sólidos e líquidos, com tempos de residência de 1-10 segundos e temperaturas ainda mais altas (900-1400 °C), sendo exemplificado por sistemas como GE (Texaco) e Shell.

3.3. Syngas

Proveniente do inglês é a composição das palavras *synthetic gas* e ao traduzir para o português, optou-se por gás de síntese ou *syngas*, que abrange o conceito de ser obtido através de uma matéria-prima orgânica, rica em carbono, por meio do processo de gaseificação (KOSTÚR; LACIAK; DURDAN, 2018). O gás de síntese diferencia-se do gás natural, pois tem metade da massa específica, é oriundo da combustão incompleta de material rico em compostos orgânicos, gerados por meio de reação química. Representa uma mistura de gases combustíveis, compostos basicamente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e traços de enxofre (S) (SIKARWAR *et al.*, 2017).

O *syngas* é composto basicamente por CO, CO₂, H₂, N₂, CH₄ e traços de contaminantes, como enxofre no caso do carvão mineral. A concentração de cada componente no *syngas* varia de acordo com o combustível utilizado, a razão de equivalência, o tipo e conformação do equipamento e as condições do processo, porém a composição do gás não sofre mudanças acentuadas (CIFERNO; LITYNSKI; PLASYNSKI, 2010).

Existem três principais aplicações para o gás de síntese: geração de energia elétrica ou térmica, síntese de produtos químicos e produção de combustíveis líquidos (Fischer-Tropsch) (ABCM, 2000).

Na geração de energia, o *syngas* pode ser utilizado como substituto para o gás natural. Após a remoção de particulados e derivados de enxofre, pode ser alimentado em turbinas a gás para a geração de energia elétrica. O gás quente de combustão desse processo é utilizado para a geração de vapor d'água em caldeiras de recuperação, que alimentam turbinas a vapor, gerando mais energia elétrica. Essa combinação entre a planta de gaseificação e a planta de geração elétrica é conhecida como Gaseificação Integrada com Ciclo Combinado (IGCC). Esse sistema apresenta uma eficiência maior (59%) em comparação com o processo de queima direta

em termelétricas (35%) (ABCM, 2000; BASU, 2006; HOFFMANN, 2010; SCHIMMOLLER, 2005).

Para produtos químicos e combustíveis líquidos, possui ampla aplicação como insumo na indústria. A partir do gás de síntese, é possível obter amônia (utilizada em fertilizantes agroindustriais), etanol (utilizado em motores), diesel e gasolina (através do processo Fischer-Tropsch), e o hidrogênio (H_2) pode ser utilizado em células de hidrogênio para geração de energia elétrica. Diversas rotas permitem a obtenção de metanol a partir do *syngas*, sendo este composto base para a produção de uma gama relativamente grande de produtos de primeira geração, como MTEB (metil terc-butil éter), DME (dimetil éter), ácido acético, entre outros. O metanol pode ainda ser utilizado diretamente em células combustíveis (DMFC) (FONSECA; MATAIS, 2009; KAMARUDIN; ACHMAD; DAUD, 2009; SPATH; DAYTON, 2003).

3.4. Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)

Dos gases que constituem o *syngas*, os sulfurados são os mais indesejáveis, principalmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é um gás incolor e, em baixas concentrações, tem um cheiro forte e desagradável, comparado muitas vezes com odor de ovo podre. Em altas concentrações inibe o olfato e pode levar um homem adulto a óbito em questão de minutos e, além disso, causa impactos negativos ao meio ambiente (EPA, 1985; NASCIMENTO, 2017). Em contato com a atmosfera, esse ácido oxida e acarreta a formação do dióxido de enxofre (SO_2) e, quando sofre interações com as moléculas de água (H_2O), pode ocasionar a conhecida chuva ácida (ROCHA; SILVA, 2007). Uma intoxicação com esse gás tem impactos sérios, similares aos causados por monóxidos de carbono ou até mesmo mais intensos, podendo permanecer por um grande período e até causar danos permanentes à saúde. Os efeitos de H_2S ao organismo humano estão descritos na Tabela 4, de acordo com sua concentração de partes por milhão (ppm) (ROCHA; SILVA, 2007).

Tabela 4 – Efeito a exposição de H_2S (continua)

Concentração de H_2S (ppm)	Tempo de exposição	Efeitos nos seres humanos
0,05 a 5	1 min	Detecção de odor característico
10 a 30	6 a 8 horas	Irritação dos olhos
50 a 100	30 min a 1 hora	Dificuldade de respiração
150 a 200	2 a 15 min	Perda de olfato

Tabela 4 – Efeito a exposição de H₂S (conclusão)

250 a 350	2 a 15 min	Irritação dos olhos
350 a 450	2 a 15 min	Inconsciência, convulsão
500 a 600	2 a 15 min	Distúrbio respiratório e circulatório
700 a 1500	Alguns segundos	Colapso, óbito

Fonte: PANDEY; MALHOTRA (1999).

Em baixas concentrações de H₂S (0,5 a 5 ppm) não apresenta risco a saúde humana, sendo perceptível seu odor, mas quando essa concentração dobra (10 a 30 ppm) em pouco mais de 6 horas já começa a ocasionar em irritação aos olhos e a partir dessa concentração, basta minutos para que acarrete danos severos a saúde, como dificuldade para respirar, perda de olfato, inconsciência e podendo causar até colapso do sistema nervoso, podendo levar a óbito em questão de segundos. Esse enxofre presente no H₂S é um elemento químico presente no carvão mineral, podendo variar entre 0,5% a 5% de massa na composição. O mineral de sulfeto (FeS₂), a forma orgânica (C_xH_yS) e o mineral de sulfato (FeSO₄ e CaSO₄) são as principais formas de enxofre presentes no carvão (CHOU, 2012). O H₂S é formado na gaseificação carvão mineral, devido a umidade presente no carvão, por entrada de vapor d'água no processo ou até mesmo utilização de ar no lugar do oxigênio (ABCM, 2021). No entanto, os compostos sulfurados apresentam um desafio para a engenharia, pois diminuem a resistência dos metais, envenenam catalisadores, corroem tubulações e podem sufocar em lugares confinados (XIA; XIE, 2017).

3.5. Quantificação do H₂S

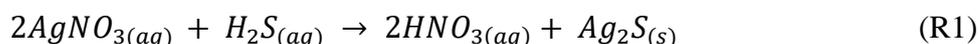
Para a quantificação dos compostos sulfurados, é empregado o uso de equipamentos em escala laboratorial, sendo a gravimetria por precipitação uma alternativa de precisão adequada e financeiramente viável, ao compararmos com equipamentos modernos ou acessórios específicos, como colunas e detectores para a análise correta dos derivados de enxofre. A gravimetria de precipitação corresponde a uma separação de um composto na forma estável contendo o analito, a vantagem dessa técnica é que após uma estequiometria simples, é possível determinar a massa necessária de analito, ao conhecer a massa de cristais formados. Visto que, para uma quantificação do precipitado correta, deve-se recorrer a um agente precipitante de afinidade com o analito. gerando um cristal de composição conhecida (SKOOG, 2006). Além

do entendimento químico, para selecionar um agente precipitante, o sólido formado deverá apresentar características como (SKOOG, 2006):

- i. Facilmente filtrado ou na necessidade de remover contaminantes, deve ser lavado;
- ii. Baixa solubilidade, tanto para o solvente quanto para o meio precipitante;
- iii. Reatividade mínima em ambiente exposto.

Salienta-se que as condições citadas conferem uma situação de idealidade, podendo raramente um composto obedecer a todos os critérios (SKOOG, 2006).

O composto nitrato de prata em meio aquoso (AgNO_3), pode ser empregado como meio complexante para o processo gravimétrico, devido a interação com o H_2S , representado na Reação 1 (TURCHI, 2005).

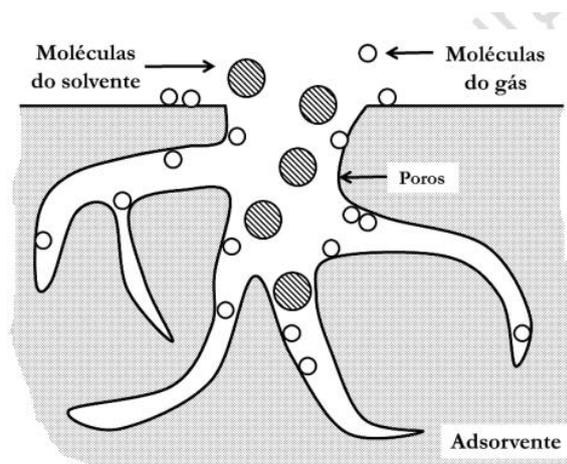


Ao gerar sulfeto de prata (Ag_2S) e ácido nítrico (HNO_3), o pH da solução tende a diminuir devido à presença do HNO_3 . O sulfeto de prata é insolúvel em meio ácido e precipita, formando cristais de coloração cinza escuro (SCHICKER *et al.*, 1996). Ao fim desse processo, a mistura deve ser filtrada para uma separação dos cristais contendo sulfeto de prata do meio aquoso e aquecido para uma remoção da umidade restante. A massa de H_2S é obtida através do conhecimento entre massa de cristais secos, a massa molar e a estequiometria da reação (SKOOG, 2006).

3.6. Adsorção

A adsorção é uma técnica muito empregada na remoção de contaminantes, por ser um processo de adesão de moléculas de um fluido, sendo esse chamado de adsorvato, a uma superfície sólida de características porosas, conhecido como adsorvente. O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e área superficial de contato do sólido. Quanto maior a porosidade (Figura 4), mais eficiente é a adesão e um bom exemplo de material adsorvente é o carvão e cinzas de carvão (BARBOSA, 2018). Durante o processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a interface da partícula, devido à presença de forças de atração não compensadas na superfície do sólido. Esta atração está intimamente ligada à tensão superficial da fase móvel e depende da temperatura e concentração da substância adsorvida (adsorvato), bem como da natureza e estado de agregação do sólido (adsorvente) (DANTAS, 2009).

Figura 4 – Exemplo de uma adsorção em partícula porosa



Fonte: DUTTA (2009)

As forças que atraem o adsorvato podem ser classificadas em dois principais tipos de acordo com o fenômeno envolvido: adsorção física (fisisorção), onde as partículas que são separadas são mantidas na superfície do material adsorvente devido às forças de Van der Waals, e adsorção química (quimisorção), onde há ligações entre os átomos ou moléculas das partículas que estão sendo separadas e as partículas do material adsorvente (CASTELLAN, 1978; MATOS, 2015). A comparação entre esses dois fenômenos, pode ser observado no Quadro 2.

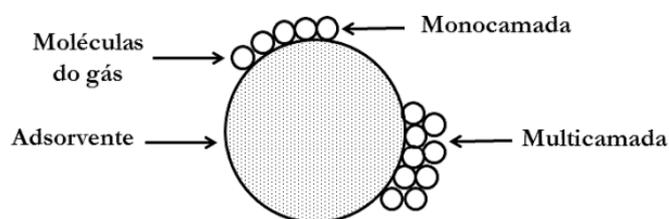
Quadro 2 – Comparação entre os tipos de adsorção.

Quimisorção	Fisiorção
Forças comparáveis às ligações químicas	Força de Van de Waals
Calor de adsorção superior a 20 J/mol	Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol
A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se em uma espécie diferente	A espécie adsorvida conserva sua natureza
Alta eficiência	Baixa eficiência
Adsorção pode ocorrer em temperaturas elevadas	Adsorção ocorre com frequência abaixo do ponto de ebulição do adsorvato
Energia de ativação elevada	Energia de ativação baixa
Adsorção somente em monocamadas	Adsorção pode acontecer em multicamadas

Fonte: LESSA, 2012

Para melhor compreender os processos de adsorção em sistemas heterogêneos, é essencial distinguir entre os mecanismos de adsorção em monocamada e multicamada. A adsorção em monocamada ocorre quando as moléculas do adsorvato formam uma única camada sobre a superfície do adsorvente, enquanto a adsorção em multicamada envolve a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Esta visualização é fundamental para entender as diferentes capacidades e dinâmicas de adsorção que influenciam a eficiência dos materiais adsorventes, ficando mais claro na Figura 5.

Figura 5 – Exemplo de adsorção em monocamada e multicamada.



Fonte: DUTTA (2009)

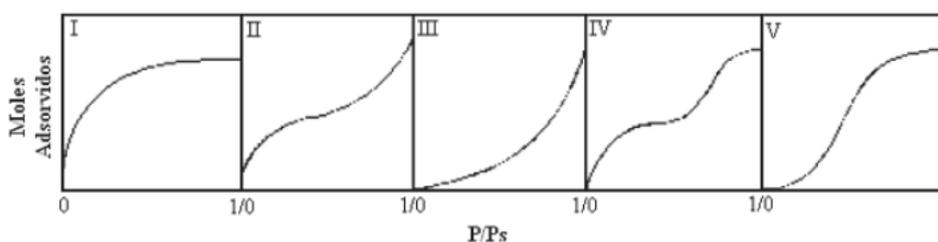
De acordo com Canteli (2018), estudos da adsorção devem considerar os aspectos termodinâmico e cinético. O primeiro pode ser exemplificado por meio da variação da energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS). O processo é caracterizado pela diminuição da energia livre superficial do sistema, com ΔG menor que zero, e da diminuição dos níveis de graus de liberdade do sistema, com ΔS menor que zero. Isto pode ser compreendido através da equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, em que o ΔH é negativo, indicando a exotermicidade do processo (RUTHVEN, 1984).

3.6.1. Isotermas de adsorção

Ao desenvolver projetos de colunas de leito fixo, é essencial entender a interação entre adsorvato e adsorvente para avaliar a eficiência da adsorção e a viabilidade técnica (BORNA *et al.*, 2016). A análise da isoterma de adsorção, que relaciona a concentração de adsorvato na fase sólida e na solução em equilíbrio, é crucial (MARTIN, 2012; ZHU; CHEN, 2019).

As isotermas de equilíbrio podem ser classificadas em cinco tipos segundo a metodologia BET (ou Brunauer), que correspondem à maioria dos perfis encontrados na literatura (RUTHVEN, 1984). A Figura 6 ilustra esses tipos de isotermas, com variações visíveis nas curvas de equilíbrio.

Figura 6 – Isotermas de adsorção classificação BET.



Fonte: RUTHVEN, 1984.

Isotermas com curvas côncavas para baixo, como o tipo I, são consideradas mais favoráveis, pois são eficientes na adsorção mesmo com baixas concentrações de soluto. Em contraste, isotermas com curvas côncavas para cima, como o tipo III, são geralmente vistas como desfavoráveis. Outros tipos, como II, IV e V, apresentam um ou mais pontos de inflexão. A escolha do tipo de isoterma pode influenciar a eficiência do leito fixo, especialmente em processos regenerativos onde uma isoterma favorável pode ser decisiva para uma regeneração eficaz (GREEN; SOUTHARD, 2019; THOMMES *et al.*, 2015). Além disso, as isotermas de equilíbrio afetam diretamente a zona de transferência de massa e o perfil de operação dos leitos fixos, embora efeitos cinéticos também desempenhem um papel importante. A maioria dos sistemas de adsorção utiliza sólidos porosos, o que favorece a adsorção e minimiza o impacto da dessorção (BORNA *et al.*, 2016). Modelos matemáticos como as isotermas de Henry, Langmuir e Freundlich são comumente usados para descrever equilíbrios de adsorção, oferecendo simplicidade e a capacidade de prever diversos perfis de isoterma relatados na literatura (ALMEIDA, 2012).

3.7. Leito Fixo

O processo de adsorção gasosa pode se desenvolver em um sistema contínuo em que se utiliza uma coluna de leito fixo como sistema operacional, sendo frequentemente utilizado por ser um processo econômico e de boa eficiência no ramo da separação e purificação de produtos (OLIVEIRA, 2011; ZEN, 2016).

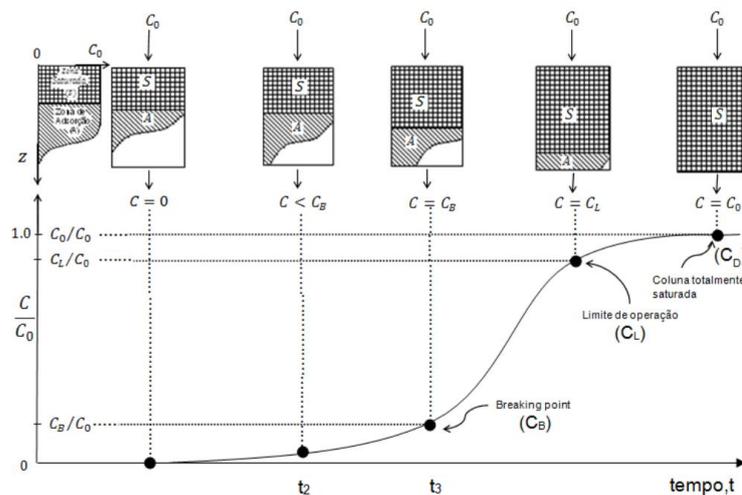
Essa coluna consiste em um cilindro oco preenchido com partículas de material adsorvente. É necessário analisar dados de comprimento do leito, vazão do fluido e concentração do adsorvato para caracterizar a operação (MARIA, 2016).

A adsorção contínua em leito fixo depende dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos do sistema. Esses valores são obtidos por meio das curvas de ruptura, que indicam o movimento

progressivo da zona de transferência de massa (ZTM) no leito (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO, 2017).

O tamanho da ZTM é determinado pela interação entre o adsorvente e o adsorvato, o tamanho e a forma do adsorvente, a quantidade de adsorvente no leito, a concentração e a vazão de alimentação, bem como o tempo de residência do adsorvato no leito. Isso pode ser observado na Figura 7, que mostra o início da coluna onde a adsorção está ocorrendo e a trajetória do adsorvente ao longo do leito, enquanto vai se saturando, até atingir a saída da coluna (CANTELI, 2018).

Figura 7 – Curva de ruptura genérica da zona de transferência de massa.



Fonte: CANTELI (2018)

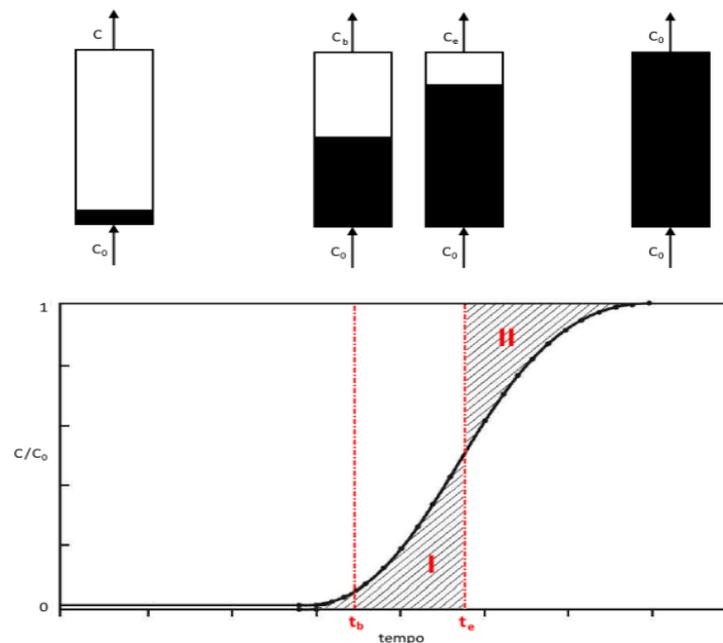
Em condições ideais, o adsorvato é completamente removido durante a operação inicial. Neste ponto inicial, a camada de superfície do adsorvente entra em contato com o efluente saturado que entra na coluna, o que leva à adsorção rápida do contaminante. Esta etapa permanece até o tempo t_2 , onde a concentração do soluto na saída da coluna é próxima de zero até que a zona de transferência de massa atinja a saída da coluna, no tempo C_B . Posteriormente, ocorre a saturação do leito, ocasionando a liberação de uma quantidade significativa de contaminante no local. Então, a concentração da saída começa a aumentar até chegar ao ponto C_B , que é conhecido como ponto de ruptura (*break point*), onde a concentração do adsorbato na coluna é de 5% do total contido no efluente. O ponto de ruptura é o primeiro ponto identificado na curva de adsorção, onde a coluna começa a se saturar com o adsorvato, o que causa uma mudança na velocidade de adsorção. Após o ponto de ruptura, a velocidade de adsorção começa a diminuir e o ponto de equilíbrio é alcançado, onde a concentração da saída é igual a

concentração de entrada. O ponto de equilíbrio é seguido por um ponto de intersecção, onde a concentração da saída começa a aumentar rapidamente até o ponto de saturação (C_D). O ponto de saturação é o limite de operação, onde a coluna possui cerca de 90% da concentração do adsorbato (NASCIMENTO *et al*, 2014; CANTELI, 2018; MEMLAK, 2019).

3.8. Curva de ruptura

Segundo Dutta (2009), o método de dimensionamento de colunas de adsorção que é relativamente simples de ser executado e é indicado para aumentos de escala. Para a aplicação deste método, é necessário realizar um pré-ensaio de adsorção que simule as condições de temperatura e vazão de fluido que serão aplicadas durante o processo real. Além disso, é importante que o pré-ensaio seja realizado nas mesmas condições. Ao variar a razão entre a concentração inicial (C_0) e a concentração pontual (C) em relação ao tempo, obtém-se uma curva de ruptura (Figura 8), que fornece o tempo de ruptura (t_b) e o tempo de equilíbrio de adsorção (t_e).

Figura 8 – Curva de ruptura.



Fonte: NASCIMENTO (2017).

O tempo de ruptura (t_b) é a marca inicial da curva de ruptura, onde a relação C/C_0 começa a ser significativa, normalmente entre 0,05 e 0,1 (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2007). É de grande importância para a determinação da eficiência da adsorção e do comportamento dinâmico da operação. O tempo ideal de adsorção (t_e) é o momento em que

uma linha vertical corta o eixo das abscissas, onde a área à montante (I) é idêntica à área à jusante (II) (GEANKOPLIS, 1978).

4 ARTIGO

Os resultados deste estudo foram compilados em um artigo, que está disponível abaixo. O artigo revisita diversos conceitos discutidos na revisão bibliográfica, proporcionando ao leitor uma compreensão mais completa do tema e dos fundamentos das conclusões alcançadas. A metodologia é apresentada de forma concisa, detalhando o processamento e as análises executadas. Os resultados foram contrastados com a literatura existente para embasar a discussão e gerar as conclusões finais do trabalho.

GASEIFICADOR COM REMOÇÃO CONTÍNUA DE ENXOFRE DO SYNGAS POR ADSORÇÃO

RESUMO - O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um subproduto da gaseificação do carvão mineral, gerado pela reação de minerais sulfurados com vapor em alta temperatura, afetando a qualidade do *syngas* e causando corrosão nos equipamentos. Sua remoção é essencial para a viabilidade comercial e segurança ambiental do processo. Este trabalho visa desenvolver um processo contínuo de adsorção de enxofre do *syngas*, usando cinza leve da gaseificação de carvão, sem tratamento, em uma torre de adsorção sólido-gás. A parte experimental inclui a caracterização do carvão mineral (granulometria, massa específica, análises imediatas, elemental) e da cinza leve (estrutura molecular por DRX, morfologia por MEV, granulometria e massa específica). A adsorção de H_2S foi testada em um protótipo de torre de adsorção, com rendimento de 25,68% na remoção de enxofre e construção da curva de ruptura, para futuro *scale up* do processo. As análises granulométricas indicaram diâmetros médios de partículas de 55,75 μm para o carvão e 25,59 μm para a cinza leve. O ρ_{real} do carvão foi 1,56 g/cm^3 e o da cinza leve 1,81 g/cm^3 , com ρ_{bulk} de 0,9 g/cm^3 e 0,72 g/cm^3 , respectivamente. A cinza leve, composta majoritariamente por óxidos de silício e magnésio, apresentou uma estrutura cristalina, simétrica e porosa, confirmando seu potencial como adsorvente econômico e eficiente. O tempo de ruptura (t_b) foi de 2 minutos e o tempo ideal (t_e) de adsorção de 5 minutos.

INTRODUÇÃO

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um subproduto comum da gaseificação do carvão mineral, formado quando minerais contendo enxofre reagem com vapor em alta temperatura. Sua presença pode comprometer a eficiência e o desempenho ambiental do processo, afetar a qualidade do *syngas* produzido e causar corrosão em equipamentos industriais (SUFFERT *et al.*, 1997). Este gás ácido é incolor, corrosivo, altamente tóxico e inflamável, com um odor característico de ovos podres. Devido à sua densidade maior que a do ar, tende a acumular-se em áreas mal ventiladas (CRISCI *et al.*, 2019; CHARISIOU *et al.*, 2016). O limite de detecção do H_2S é de 4,7ppb no ar. A principal via de exposição humana é a inalação, com rápida absorção pelos pulmões (ROBERTS *et al.*, 2008). Exposições prolongadas a concentrações baixas, em torno de 30 ppm, ou altas, entre 100 e 150 ppm, podem resultar em efeitos como a perda da capacidade de sentir o odor do gás devido à

paralisia do nervo olfativo, podendo levar a óbito (LINDERNMANN *et al.*, 2010).

Para mitigar esses problemas, são empregadas estratégias de remoção do H_2S do *syngas*, como a adsorção gasosa, com a vantagem de ser um processo de baixo custo, por ser isento de gastos energéticos. Na adsorção, partículas de H_2S são capturadas por um sólido adsorvente com afinidade pelo gás. Os adsorventes variam em composição, sendo comuns materiais porosos e de partículas pequenas. Entre esses, o carvão mineral, formado há cerca de 300 milhões de anos pela sedimentação de material vegetal sob alta pressão, destaca-se não apenas como o combustível não-renovável mais abundante e a segunda maior fonte de energia do mundo, mas também como um exemplo importante de adsorvente natural devido às suas propriedades porosas e capacidade de adsorção. A sua classificação varia de acordo com o teor de carbono, sendo turfa, linhito, hulha e antracito os principais tipos (BRANCO, 2014; KUCHENBECKER, 2018).

As reservas globais são estimadas em 1,13 trilhão de toneladas, com os principais depósitos concentrados nos EUA, China, Rússia, Austrália e Índia. No Brasil, as reservas de carvão mineral representam 0,6% do total mundial, com uso predominante na geração de energia elétrica, especialmente no Rio Grande do Sul, que detém quase 90% das reservas nacionais (GSA, 2022; ABCM, 2021).

A queima de carvão mineral gera subprodutos como cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias, com o carvão brasileiro apresentando alto teor de cinzas. A produção de cinzas volantes no Rio Grande do Sul alcançou 1,5 milhões de toneladas/ano em 2021, destacando-se como um importante problema ambiental que necessita de novos usos, sendo uma possibilidade, a sua aplicação como adsorvente.

É um processo alternativo que pode reduzir os impactos que a queima do carvão gera é a gaseificação desse carvão mineral, sendo considerado como promissor para reduzir a emissão de gases de efeito estufa e podendo aumentar a eficiência energética com diferentes tipos de gaseificadores (GSA, 2022; IEA, 2021; ABCM, 2021).

O *syngas*, obtido pela gaseificação de matéria orgânica, rica em carbono, apresenta diversas aplicações, como geração de energia, insumos químicos, fertilizantes e outras potenciais aplicações. É composto por CO, CO₂, H₂, CH₄ e traços de enxofre, encontrado na forma de hidróxido de enxofre (H₂S). A gravimetria por precipitação é um método laboratorial preciso e econômico para quantificar compostos sulfurados como o H₂S. Utiliza-se o nitrato de prata em meio aquoso como agente precipitante, formando sulfeto de prata insolúvel em meio ácido, sendo uma alternativa eficaz aos equipamentos mais caros (SKOOG, 2006).

A adsorção é um processo para a remoção de contaminantes, onde moléculas de um fluido (adsorvato) aderem a uma superfície sólida porosa (adsorvente), como o carvão e cinzas de carvão. A eficiência da adsorção depende de fatores como temperatura, pressão e área superficial do adsorvente, envolvendo forças físicas (fisorção) ou químicas (quimisorção)

(ZEN, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO, 2017; CANTELI, 2018).

A adsorção em leito fixo é um método contínuo e econômico utilizado na separação e purificação de produtos. Nesse processo, uma coluna cilíndrica é preenchida com material adsorvente, onde ocorre a adsorção do adsorvato presente no fluido, que passa pela coluna, sendo caracterizado pela análise da curva de ruptura (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CANTELI, 2018; MEMLAK, 2019).

Nesse contexto, os objetivos deste trabalho são caracterizar física e quimicamente o carvão e as cinzas leves da jazida de Figueira-PR, montar um protótipo de torre de adsorção, determinar o tempo de ruptura (t_b) e o tempo ideal de adsorção (t_e) e analisar o rendimento na remoção de enxofre. Com esses resultados, espera-se verificar a viabilidade técnica da gaseificação com remoção contínua de enxofre do *syngas* por adsorção, garantindo a segurança dos trabalhadores e a proteção ambiental, além de poder agregar valor a um subproduto que é gerado através da gaseificação do carvão mineral, enriquecendo o uso das cinzas leves.

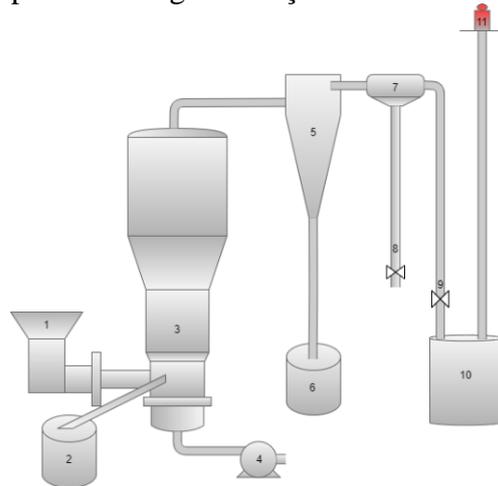
METODOLOGIA

Para a caracterização dos materiais, foram realizadas diversas análises tanto para o carvão mineral quanto para a cinza leve. A distribuição granulométrica do carvão foi determinada por granulometria a laser (CILAS 1190 Líquido). A massa específica real foi medida através de picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e Quantachrome Instruments) conforme a norma NBR 12076, enquanto a massa específica *bulk* foi obtida por ensaio de proveta. A porosidade do leito foi calculada com base nos valores de massa específica real e *bulk*. A composição mineralógica da cinza leve foi determinada por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku ULTIMA IV no Laboratório LFRX da UNIPAMPA. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Zeiss MA-10, com as amostras recobertas por uma fina camada de ouro. A análise imediata do carvão incluiu a determinação de umidade, teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo, seguindo as

normas NBR 8293/1983, NBR 8289/1983, NBR 8290/1983 e ASTM D 3172/1989. A análise elementar do carvão mineral determinou a fração de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, foram analisadas e fornecidas pela Associação Beneficente de Indústrias Carboníferas de Santa Catarina (SATC) em parceria com a Carbonífera Cambuí. Juntamente com a análise de composição química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X do carvão, através de Energia Dispersiva (FRX), modelo EDX 7000 da marca Shimadzu seguindo o método semi-quantitativo de óxido para amostras sólidas e em pó. Esta técnica permite uma análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes na amostra (SANTOS, 2014; Rocha, 2010).

A gaseificação do carvão mineral na planta piloto do Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) da UNIPAMPA é conduzida através de um sistema cuidadosamente projetado, conforme mostrado no esquema da Figura 1. O processo inicia-se com a alimentação controlada do carvão mineral (1) em um reator de leito fluidizado tipo borbulhante de alta temperatura, onde ocorre a transformação em cinzas e *syngas*. A cinza pesada resultante é coletada em um tambor de armazenagem (2), enquanto o leito é fluidizado no reator (3) por um soprador de ar (4). Para a separação dos componentes do *syngas*, o sistema utiliza um ciclone (5) para remover a cinza leve, seguido por um tambor de armazenagem (6), que retém as cinzas leves geradas no processo. A fração condensável do gás de síntese é separada através de uma centrífuga (7) e condensadores. O gás é transportado e regulado por uma válvula (9) para o controle operacional, o *syngas* é transferido até um tanque pulmão (10). O sistema também é equipado com uma chaminé e um *flare* (11) para queima segura do excesso de gás, assegurando eficiência e segurança durante todo o processo de gaseificação.

Figura 1 – Representação esquemática do processo de gaseificação.

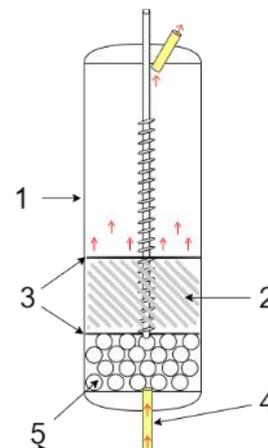


Fonte: Autor, 2024.

O gaseificador foi carregado inicialmente com 2L de carvão de granulometria 55,75 μm , mais 6L de areia de quartzo. Com essa proporção, o gaseificador foi conduzido na faixa de temperatura de 500°C a 700°C, com entrada de ar de 6 Nm^3/h , centrífuga a 40 Hz e com o motor de alimentação operando em 3Hz, calibrado para uma alimentação de 4,1 kg/h de carvão.

A coluna de adsorção, mostrada na Figura 2, foi construída de com base no modelo de Nascimento (2017), com de material de PCV (1), com altura de 80cm e diâmetro de 6cm. A altura do leito foi de 8 cm, com 80 g de cinza leve (2) e travas antiexpansão (3). O protótipo foi conectado na válvula situada antes do tanque pulmão.

Figura 2 - Representação da coluna de adsorção.



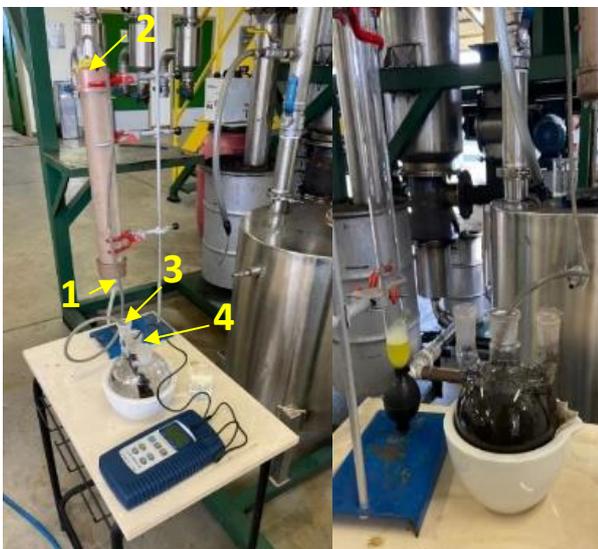
Fonte: Autor, 2024.

O gás percorreu a coluna de forma ascendente (4) e com esferas de vidro (5) para promover a melhor distribuição do *syngas*, minimizando caminhos preferenciais, tornando a adsorção mais efetiva.

A vazão do gás foi monitorada utilizando um fluxímetro de bolha de 200 mL. Para análise do enxofre, presente no *syngas*, adotou-se o método de Nascimento, 2017. A quantificação do H₂S, foi por meio de precipitação, utilizando uma solução aquosa de nitrato de prata (AgNO₃) de 0,25 mol/L como agente precipitante. O AgNO₃ dissocia o H₂S, formando sulfeto de prata (Ag₂S) e ácido nítrico (HNO₃). A acidificação da solução forma íons que reduzem a resistência elétrica do meio, sendo identificada essa variação por um condutivímetro. Essas medidas foram realizadas em intervalos de 1 min, até que não houvesse mais variações de condutividade elétrica. (SKOOG, 2006).

Adsorção gasosa do *syngas*, ocorreu no protótipo representado na Figura 3, que foi inserido na seção 9 do gaseificador (Figura 1). A totalidade da corrente gasosa do processo foi direcionada para a entrada da coluna de adsorção (1), que continha cerca de 80 g de cinzas e onde o fluxo passava de forma ascendente pelo leito. A saída da coluna (2) estava conectada a um balão de três bocas esmerilhadas (3), com capacidade para 1L de solução de AgNO₃. No balão também foi conectado um condutivímetro (4).

Figura 3 – Torre de Adsorção



Fonte: Autor, 2024.

O processo foi realizado de forma contínua e com vazão de alimentação igual 215,78 mL/s de *syngas*, com tempo máximo de operação de 15 min, sendo considerado a saturação do leito, quando não houve mais alterações nas medidas do condutivímetro.

A concentração de H₂S absorvido na solução ao longo do processo de adsorção foi medida pela condutividade elétrica, utilizando uma curva de calibração. Esta curva relaciona a condutividade elétrica da solução com diferentes concentrações de H₂S do gás. Os dados experimentais foram ajustados e resultaram na equação 1, com um coeficiente de determinação (R²) de 0,96. Nessa equação, C representa a concentração de H₂S absorvido por litro de solução, e x denota a condutividade elétrica da mistura.

$$C = -0,003x^2 + 0,0858x + 25,428 \quad (1)$$

Através da equação 2 foi possível determinar a eficiência de remoção da cinza leve (R). C₀ é a concentração inicial na fase gasosa e C_s é a concentração final na fase gasosa.

$$R = \left(\frac{C_0 - C_s}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na caracterização química do carvão, observaram-se os valores para análise imediata e elementar, mostrados na Tabela 1. O poder calorífico também foi determinado, indicando a qualidade do carvão para processos térmicos, uma vez que está relacionado com sua eficiência energética, mostrando que o carvão estudado é adequado para gaseificação.

Tabela 1 – Análises imediata e elementar do carvão mineral.

Análise Imediata (% , b.s.)	
Umidade total	4,06
Cinzas	18,21
Material Volátil	16,22
Carbono fixo	61,5
Poder calorífico (kcal/kg)	4096,7
Análise Elementar (%)	

Enxofre	3,84
Cinzas	31,49
Carbono	61,5
Hidrogênio	3,17
Nitrogênio	1,06
Oxigênio	5,05

Fonte: Autor, 2024 e SATC, 2022.

O carvão analisado apresentou maior quantidade de carbono fixo e menor teor de cinzas em comparação com os das carboníferas do Rio Grande do Sul, mostrando maior combustibilidade. Comparando com o estudo de Dambros (2022), para carvão da jazida de Candiota/RS, o carvão mineral deste estudo apresentou diferenças significativas, tais como, menor umidade (4,06% contra 10%), menor teor de cinzas (18,21% contra 53,11%), maior teor de carbono fixo (61,5% contra 27,21%) e mais enxofre (3,84% contra 1,62%). Esses valores justificam a escolha do carvão paranaense para estudo da remoção de enxofre do *syngas*, considerando que o carvão analisado apresenta o dobro do teor de enxofre comparado ao carvão de Candiota.

Os resultados do FRX majoritários estão apresentados na Tabela 2, realizado pela SATC.

Tabela 2 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X do carvão mineral.

Elementos	Teor (%)
SiO₂	16,435
Fe₂O₃	5,411
Al₂O₃	4,611
CaO	1,591
K₂O	0,938
SO₃	0,902
TiO₂	0,502
P.F.	69,02

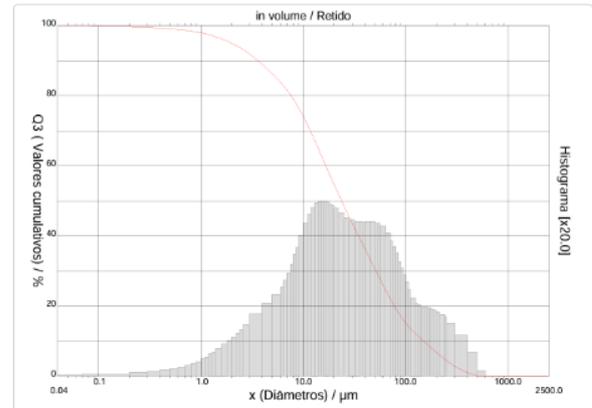
Fonte: SATC, 2022.

A concentração de SiO₂ indica uma quantidade significativa de silicatos no carvão. Fe₂O₃ e Al₂O₃ influenciam a reatividade e a formação de cinzas, enquanto CaO e K₂O impactam o comportamento de fusão e sinterização das cinzas. A presença de SO₃ indica a formação de enxofre durante a gaseificação.

A análise granulométrica das partículas do carvão mineral e da cinza leve, foram medidas

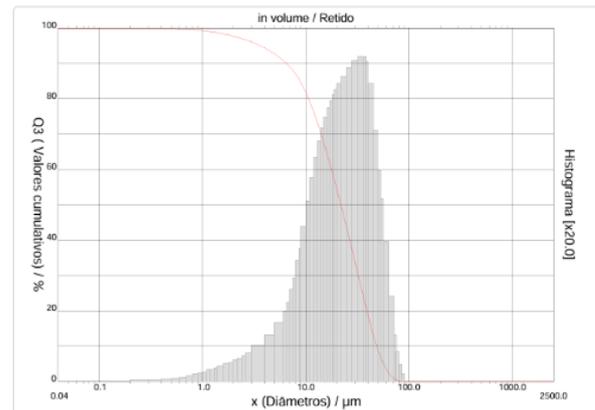
por granulometria a laser, mostradas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figura 4 – Análise granulométrica a laser do carvão mineral.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 5 – Análise granulométrica a laser da cinza leve.



Fonte: Autor, 2024.

Os valores retidos das partículas estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Distribuição granulométrica.

Partículas retidas	Carvão Mineral	Cinza Leve
10%	150,66 μm	49,42 μm
50%	23,77 μm	22,19 μm
90%	3,62 μm	6,58 μm
Diâmetro médio	55,75 μm	25,59 μm

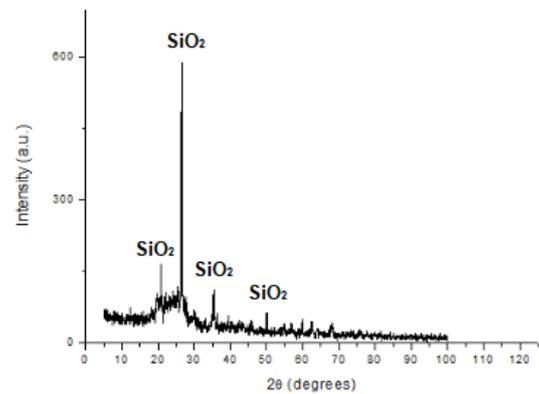
Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 3 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de carvão mineral e cinza leve. O carvão mineral tem partículas variando de 150,66 μm a 3,62 μm , com um diâmetro médio de 55,75 μm , indicando uma distribuição ampla e partículas grandes. Em contraste, a cinza leve tem partículas entre 49,42 μm e 6,58 μm , com um diâmetro médio de 25,59 μm , mostrando uma distribuição mais uniforme e partículas menores. Para o processo de gaseificação, o diâmetro do carvão tem influência direta na fluidização do leito, quanto mais uniforme as partículas, melhor será a fluidez (ABCM, 2021). Para a cinza leve, uma distribuição uniforme, geralmente melhora a eficiência dos processos de adsorção (DIAS, 2017).

A densidade real (ρ_{real}) do carvão foi encontrada como 1,56 g/cm^3 com um desvio de 0,0013, enquanto para a cinza foi de 1,81 g/cm^3 com um desvio de 0,01. Considerando a capilaridade das partículas, os valores de densidade aparente (ρ_{bulk}) obtidos foram de 0,9 g/cm^3 para o carvão e 0,72 g/cm^3 para a cinza leve. A densidade do carvão é crucial para a fluidização do leito no gaseificador, os valores encontrados garantem a suspensão adequada das partículas (ABCM, 2012). A alta porosidade da cinza leve, de 60,22%, indica que há uma grande quantidade de espaço vazio dentro da estrutura do material. Isso é benéfico para processos de adsorção, pois proporciona uma maior área de superfície disponível para interações (DIAS, 2017).

Para as análises físico-químicas da cinza leve proveniente da gaseificação do carvão mineral de Cambuí, foi identificada a seguinte estrutura molecular por difração de raios-X (DRX), representada na Figura 6.

Figura 6 – Difratoograma da Cinza Leve.

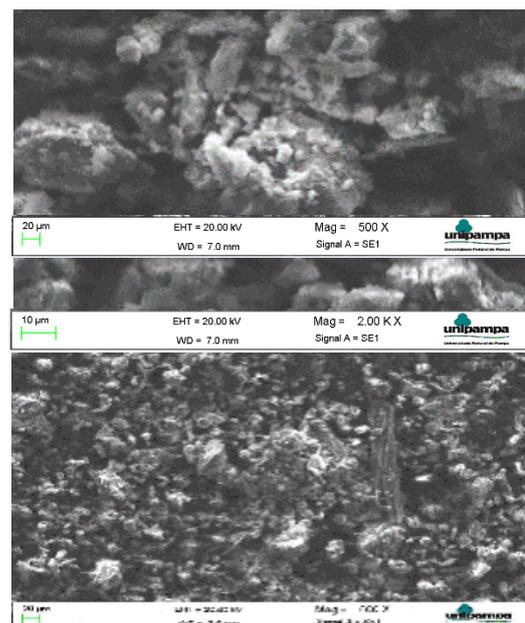


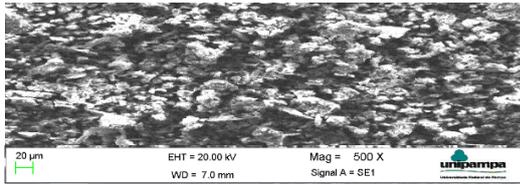
Fonte: Autor, 2024.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) revela que a cinza leve do carvão é predominantemente composta por SiO_2 (dióxido de silício). Cinzas de carvão com altos teores de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) têm sido exploradas como adsorventes eficazes, devido ao elevado conteúdo dessas fases reativas. Essa composição química torna as cinzas ideais para a síntese de zeólitas, que são materiais microporosos utilizados em diversas aplicações industriais, incluindo a adsorção de poluentes e a catálise de reações químicas (IZIDORO, 2013).

A morfologia da Cinza Leve foi analisada pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura.



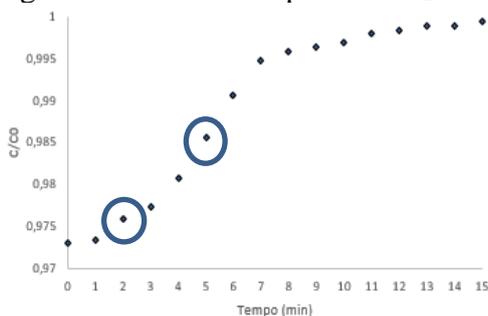


Fonte: Autor, 2024.

As imagens observadas no MEV, indicam simetria e porosidade elevada, valorizando sua aplicação como adsorvente. As cinzas leves geradas pela gaseificação, já foram indicadas como potenciais materiais para leitos de adsorção (Lucena, 2022 e Silva, 2021).

A curva de ruptura apresentou comportamento típico, como é reportado na literatura. Indicada na Figura 8.

Figura 8 – Curva de ruptura do H₂S



Fonte: Autor, 2024.

No início, a condutividade elétrica aumenta lentamente. A partir de aproximadamente 4 minutos, há um aumento mais significativo. Após 10 minutos, a condutividade se aproxima da saturação, indicando que a adsorção de H₂S pelo carvão ativado está quase completa. Tempo de ruptura (t_b) foi de 2 min e tempo ideal de adsorção (t_e), foi de 5 min. A eficiência de remoção de enxofre alcançada foi de 25,68%. Em comparação com um estudo realizado por Silva (2017), que atingiu 99,95% de remoção do corante azul de metileno utilizando cinza leve oriunda da gaseificação do carvão mineral de Candiota-RS, observa-se que, apesar de ambos os estudos utilizarem cinza leve como adsorvente, o desempenho na remoção de enxofre do *syngas* é significativamente menor do que na remoção do corante azul de metileno. Essa diferença pode ser atribuída às distintas propriedades químicas e físicas dos contaminantes e dos diferentes carvões

utilizados. Além disso, é importante ressaltar que a cinza utilizada no presente trabalho é um subproduto da gaseificação aplicado na sua forma natural, sem qualquer tratamento ou beneficiamento adicional, o que pode ter influenciado na sua eficiência de adsorção.

CONCLUSÃO

Com base nas informações apresentadas, observa-se que a cinza leve, derivada da gaseificação do carvão mineral, demonstra um potencial significativo como adsorvente. Este potencial é atribuído à sua porosidade, composição e estrutura química, apresentando uma eficiência de 25,68% na remoção do H₂S. Destaca-se que o adsorvente foi utilizado sem qualquer tratamento ou beneficiamento adicional, o que ressalta seu custo-benefício. Este material, sendo um resíduo do processo de gaseificação, apresenta possíveis aplicações práticas, oferecendo uma solução economicamente viável para a remoção do contaminante de H₂S, mediante maiores investimentos no tratamento das cinzas.

REFERÊNCIAS

ABCM. **Gaseificação**. 2021. Disponível em: <https://abcm.satc.edu.br/index.php/tecnologias/gaseificacao/>. Acesso em: 14 jan. 2022.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 3172: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1989.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12076: Amostragem de Carvão em Pilha, Vagão, Correia Transportadora e Carro de Forno - Método de Teste**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8289: Carvão Mineral - Determinação do Teor de Matéria Volátil**. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8290: Carvão Mineral - Determinação**

do Poder Calorífico. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8293: Carvão Mineral - Determinação do Teor de Cinzas.** Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

BRANCO PM. **Carvão Mineral, C PRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.** Rede Bibliotecas – Rede Ametista – Canal escola. 2014. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 13 jan. 2023.

BRANCO, P. Carvão mineral. **Serviço Geológico do Brasil - CPRM,** 2014. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 10 jul 2024.

CANTELI, A. M. D. **Adsorção de corante por um biossorbente obtido do casulo do bicho-da-seda (bombyx mori): experimentos e modelagem.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/58189>. Acesso em: 10 jul 2024.

CHARISIOU, N.D. et al. **Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts.** J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016, 31, 164–183.

COUGO, E. S. *et al.* Estimativa de análise elementar a partir de análise imediata para o carvão mineral de Candiota - RS. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL.** Porto Alegre, 2021. Disponível em: <https://proceedings.science/cbcm-2021/papers/estimativa-de-analise-elementar-a-partir-de-analise-imediata-para-o-carvao-mineral-de-candiota---rs?lang=pt-br#>. Acesso em: 24 jul. 2024.

CRISCI, A., MARANO, R. S., MONTELEONE, M., VALERIOo, V.. "Hydrogen sulfide emissions from a

sedimentation pond of an activated sludge wastewater treatment plant: evaluation of the odour impact on the local area." **Environmental Science and Pollution Research,** 2019.

DAMBROS, V. A. C. **Produção de Ácido Sulfúrico a partir da Oxidação Hidrotérmica da Pirita Presente no Carvão Mineral Proveniente da Jazida de Candiota-RS** [Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pampa, Curso de Engenharia Química]. Bagé, 2023.

DIAS, Y. R.; RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R. C. **Estudo da adsorção em leito fixo de cinzas volantes na remoção de compostos de enxofre do gás obtido na gaseificação do carvão.** V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2017

EPA. **Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants,** 1985.

FALLAVENA, Vera LV et al. **Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro.** Química Nova, v. 36, n. 6, p. 859-864, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000600020>. Acesso em: 10 jul 2024.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles.** 4^a ed. Prentice Hall, Nova Jersey, 2000.

GSA. GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Carvão Mineral e Carboquímica.** 2022. Disponível em: <https://investrshom.rs.gov.br/conteudo/interna/inicial/onde-investir/carvao-mineral-e-carboquimica/>. Acesso em: 15 dez. 2022.

IEA. **Dados e estatísticas.** 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/data-andstatistics/databrowser/?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2B ySource> . Acesso em: 10 jul 2024.

IZIDORO, J. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes

de carvão. Tese (doutorado) - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2013. Disponível em: (http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Juliana%20de%20Carvalho%20Izidor_D.pdf). Acesso em: 20 mai 2024.

KUCHENBECKER, M. Recursos Minerais **Energéticos de Minas Gerais**. Codemic, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/337008413_RECURSOS_MINERAIS_ENERG_ETICOS_DE_MINAS_GERAIS#pf6. Acesso em: 7 jan. 2023. [

LINDERNMANN, J., SCHWARTZ, S., NEUKAMM, M., STEUEEWALD, M., THAR, R., & KLINGENFUSS, F. "The potential risk of olfactory impairment due to exposure to hydrogen sulfide." **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, 2010. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-5-13>. Acesso em: 14 jan. 2022.

MELO, J. V. F. **Desempenho de um reator de leito fixo operado em batelada sequencial no tratamento de efluente de indústria farmacêutica**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/TCC_2_-_J._V._F._MELO.pdf. Acesso em: 3 jan. 2023.

MELO, J. V. F. **Desempenho de um reator de leito fixo operado em batelada sequencial no tratamento de efluente de indústria farmacêutica**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/TCC_2_-_J._V._F._MELO.pdf. Acesso em: 10 jul 2024.

NASCIMENTO, R. F. Adsorção: **Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

OLIZ, Camila M. et al. Determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica em amostras de carvão mineral e cinzas utilizando metodologia de superfície de resposta. **Química Nova**, v. 39, p. 936-943, 2016. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160120>. Acesso em: 10 jul 2024.

ROBERTS, K. M., JAREMA, K. A., DEVEAU, M.. "Hydrogen sulfide: effects on health and first aid." **Canadian Centre for Occupational Health and Safety**, 2008. Disponível em: https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/hydrogen_sulfide.html. Acesso em: 13 jan. 2023.

ROCHA, C. A. F. J. et al. Caracterização de cinza leve de caldeira e possibilidade de uso industrial. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/54/01-16.pdf. Acesso em: 31 jun. 2024.

SANTOS, L. V. A. Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014. Disponível em: https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/3495/1/LIVIA_VIVIANE_ANJOS_SANTOS.pdf. Acesso em: 22 jan 2024.

SILVA, João; OLIVEIRA, Maria. **Avaliação do potencial de adsorção do corante azul de metileno pela cinza leve proveniente da gaseificação do carvão de Candiota-RS**. Proceedings Blucher, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2024. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/avaliacao-do-potencial-de-adsoro-do-corante-azul-de-metileno-pela-cinza-leve-proveniente-da-gaseificacao-do-carvo-de-candiota-rs-26453>. Acesso em: 06 ago. 2024.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. Editora Thomson, 1998.

SUFFERT, R., *et al.* "Oxidation of hydrogen sulfide in fluidized-bed gasification of high-sulfur coal." **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1997.

ZEN, E. A. **Adsorção de gases de combustão em carvões ativados.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

5 CONCLUSÃO

A utilização de cinzas leves oriundas da gaseificação do carvão mineral como adsorvente para a remoção de sulfeto de hidrogênio apresentou resultados promissores, evidenciando seu potencial significativo como uma alternativa econômica e eficiente. A caracterização química do carvão, incluindo análise imediata, análise elementar e composição química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), forneceu informações detalhadas sobre a composição do carvão utilizado, auxiliando na compreensão dos processos envolvidos na gaseificação e na formação de cinzas. A caracterização das cinzas leves, realizada através de ensaios físico-químicos como estrutura molecular por DRX, morfologia por MEV, densidade bulk e real, e poder calorífico superior, evidenciou a presença de óxidos de silício e magnésio, que contribuem para a sua alta porosidade e capacidade adsorvente. A construção e avaliação de um protótipo de torre de adsorção permitiram determinar a curva de ruptura e a eficiência de remoção de enxofre. O protótipo apresentou uma eficiência de 25,68% na remoção de H₂S, com um tempo de ruptura de 2 minutos, tempo ideal de adsorção de 5 minutos e tempo total de operação de 15 minutos. A técnica de adsorção gasosa empregada neste estudo, utilizando cinzas leves sem qualquer tratamento ou beneficiamento adicional, mostrou-se uma alternativa econômica e eficiente para a remoção de sulfeto de hidrogênio do *syngas*, contribuindo para a sustentabilidade do processo de gaseificação e para a mitigação de impactos ambientais causados por compostos tóxicos sulfurosos. Os objetivos específicos foram atingidos, validando a eficiência da cinza leve como adsorvente e destacando seu potencial para aplicações ambientais práticas.

6 PROPOSTAS FUTURAS

- Estudo de dessorção e recuperação de enxofre;
- Produção de enxofre elementar, explorar processos químicos para reutilizar esse enxofre;
- Validação para escala industrial;
- Realizar experimento em diferentes parâmetros, buscando validar condições ideais para remoção do H₂S.

REFERÊNCIAS

ABCM. **Gaseificação.** 2021. Disponível em: <https://abcm.satc.edu.br/index.php/tecnologias/gaseificacao/>. Acesso em: 14 jan. 2022.

ADE, M.; ARAUJO, C.; RODRIGUES, C. **Carvões Gonduânicos no Brasil.** 1ª edição, 2019. Rio de Janeiro: Departamento de Estatigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro e FP-ENAS, Universidade Fernando Pessoa, publicado em jan. 2019. Disponível em <https://bdigital.ufp.pt/handle/10284/7735>. Acesso: 14 dez. 2023.

ALMEIDA, A. M. D. **Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente - Método de ensaio.** 1991.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10850: Carvão mineral - Análise química das cinzas por complexometria, fotometria de chama, espectrocolorimetria e gravimetria - Método de ensaio.** 1989.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente - Método de ensaio.** 1991.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8689: Carvão mineral - Análise granulométrica.** 2010

BAMDAD, H.; HAWBOLDT, K.; MAXQUARRIE, S. **Uma revisão sobre adsorventes comuns para remoção de gases ácidos:** Focus on biochar. *Renovar. Sustentar. Energy Rev.* 2018, 81, 1705–172.

BARBOSA, G. P. **Operações da Indústria Química - Princípios, Processos e Aplicações.** Editora Érica, 2018.

BARBOSA, G. P. **Operações da Indústria Química - Princípios, Processos e Aplicações.** Editora Érica, 2018.

BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds.** Halifax: Nova Scotia, 2006. v. 53

BOERRIGTER, H.; et al.; **Gas Cleaning for Integrated Biomass Gasification (BG) and Fischer-Tropsch (FT) Systems: Experimental demonstration of two BG-FT systems (“Proof-of-Principle”),** Energy Research Centre of the Netherlands: Petten, 2004.

BORNA, M. O. et al. Batch and column studies for the adsorption of chromium (VI) on low-cost *Hibiscus Cannabinus kenaf*, a green adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 68, p. 80-89, 2016.

BRANCO PM. Carvão Mineral, **C PRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.** Rede Bibliotecas – Rede Ametista – Canal escola. 2014. Disponível em:

<http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html> . Acesso em: 13 jan. 2023.

CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD. **Hydrogen sulfide & health**. Disponível em: <https://ww2.arb.ca.gov/resources/hydrogen-sulfide-and-health>. Acesso em: 6 ago. 2024.

CANTELI, A. M. D. **Adsorção de corante por um biossorvente obtido do casulo do bichoda-seda (bombyx mori): experimentos e modelagem**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/58189>. Acesso em 13 fev 2022.

CASTELLAN, G.W. **Adsorção sobre sólidos: Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, 1978.

CIFERNO, J. P.; LITYNSKI, J. L.; PLASYNSKI, S. I. DOE/NETL Carbon Dioxide Capture and Storage RD&D Roadmap. **National Energy Technology Laboratory**, n. December, p. 78, 2010.

CHARISIOU, N.D. et al. **Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts**. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016, 31, 164–183

CHOU, C. L. **Sulfur in coals: a review of geochemistry and origins**. **International Journal of Coal Geology**, v. 100, n. 1, p. 1–13, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516212001516> . Acesso em: 3 jun. 2023.

COSTA, F. R. T. **Microscopia eletrônica de varredura: potencialidades e aplicações**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Química Industrial) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016. Disponível em: <https://monografias.ufma.br/jspui/bitstream/123456789/1506/1/FernandaCosta.pdf>. Acesso em: 24 jan 2022.

COUGO, E. *et al.* **Estimativa de análise elementar a partir de análise imediata para o carvão mineral de Candiota – RS**. 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/357009719_Estimativa_de_analise_elementar_a_partir_de_analise_imediata_para_o_carvao_mineral_de_Candiota_-_RS. Acesso em: 26 jan. 2023

CPRM. **Carvão mineral**. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 3 jan. 2023.

DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/92549/262745.pdf?sequence=1&isAllo%20wed=y>. Acesso em: 06 jan 2023.

CRISCI, A. G.; MONIRI, A.; Xu, Y. **Hydrogen from hydrogen sulfide: Towards a more sustainable hydrogen economy**. Int. J. Hydrog. Energy 2019, 44, 1299–1327. de óleos

vegetais. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014. Disponível em:

DUTTA, B. K. **Principles of mass transfer and separation processes**. Nova Deli: Índia, 2009. v. 87

EPA. **Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants**, 1985.

FRANCISCO, W. DE C. E. Carvão Mineral. Fontes de Energia, n. 1, p. 1–19, 2015.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. Englewood Cliffs: Jersey, New, 1978.

FONSECA, A. D. DA; MATAIS, P. H. L. DOS S. **Biomass-To-Liquids : Uma Contribuição Ao Estudo Da Obtenção De Biocombustíveis Sintéticos Através Da Síntese Fischer – Tropsch Biomass-To-Liquids : Uma Contribuição Ao Estudo Da Obtenção De Biocombustíveis Sintéticos Através Da Síntese Fischer – Tropsch**. [s.l.] USP, 2009.

GSA. GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Carvão Mineral e Carboquímica**. 2022. Disponível em: <https://investrshom.rs.gov.br/conteudo/interna/inicial/onde-investir/carvao-mineral-e-carboquimica/> . Acesso em: 15 dez. 2022.

GREEN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. **Perry's chemical engineers' handbook**. [s. l.]: McGraw-Hill Education, 2019.

HOFFMANN, B. S. O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO₂: Uma solução para mitigar as emissões de CO₂ em termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo? **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético**, p. 0 128, 2010.

IEA. **Dados e estatísticas**. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal> . Acesso em: 12 dez 2023.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03042013-092703/pt%20br.php>. Acesso em: 22 dez 2022.

KAMARUDIN, S. K.; ACHMAD, F.; DAUD, W. R. W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6902–6916, 2009.

KOSTÚR, K.; LACIAK, M.; DURDAN, M. **Some influences of underground coal gasification on the environment**. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 5, p. 1-31, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/5/1512> . Acesso em: 15 jan. 2023.

KUCHENBECKER, M. **Recursos Minerais Energéticos de Minas Gerais**. Codemic, 2018. disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/337008413_RECURSOS_MINERAIS_ENERGETICOS_DE_MINAS_GERAIS#pf6 . Acesso em 7 jan. 2023.

LESSA, M. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirolise do lodo de esgoto**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/15836/1/MayaraOL DISSERT.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2023.

LINDENMANN, J.; MATZI, V.; NEUBOECK, N.; RATZENHOFER-Komenda, B.; Maier, A.; Smolle-Juettner, F.M. **Severe hydrogen sulphide poisoning treated with 4-dimethylaminophenol and hyperbaric oxygen**. *Diving Hyperb. Med.* 2010, 40, 213–217.

LUCENA, G; MUNIZ, A. R. C.; RODRIGUES, T. L. **Caracterização físico-química do carvão incombusto separado das cinzas da gaseificação**. VI Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2021, Porto Alegre. Disponível em: <https://proceedings.science/cbcm-2021/papers/caracterizacao-fisico-quimica-do-carvao-incombusto-separado-das-cinzas-leves-da-gaseificacao?lang=pt-br>. Acesso em: 05 jan. 2023.

LUCENA, G. *et al.* **Potencial de uso do carvão devolatilizado da gaseificação como material adsorvente**. Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão - SIEPE, 2018, Santana do Livramento. Disponível em: https://guri.unipampa.edu.br/uploads/evt/arq_trabalhos/16523/seer_16523.pdf. Acesso em: 05 jan. 2023.

MARIA, M. E. **Modelagem da adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBDAEAP75/1/modelagem_da_adsor_o_de_mangan_s_em_carv_o_de_ossos_bovinos.pdf. Acesso em: 15 dez 2022.

MARTIN, D. C. R. **Adsorção de O-Xileno em Argila Fluidgel Organofílica em Fase Gasosa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MASSANEIRO, J. **Remoção de compostos sulfurados a partir de syngas obtido por hidrogaseificação do carvão mineral**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/riu/4623/1/TCC%20Jonas%20Massaneiro%202019.pdf>. Acesso em: 14 jan 2023.

MATOS, S. P. D. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos**. Editora Saraiva, 2015.

MCCABE, L. W.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones Unitarias en ingeniería química**, septima edición. [s.l: s.n.].

MELO, J. V. F. **Desempenho de um reator de leito fixo operado em batelada sequencial no tratamento de efluente de indústria farmacêutica**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017. Disponível em:

https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/TCC_2_-_J._V._F._MELO.pdf. Acesso em: 3 jan 2023.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 54 Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2019. Disponível em: <https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/00006d/00006d41.pdf>. Acesso em: 12 jan 2023.

NARDI, J. V. **Estabilização de areia com cinza volante e cal – Efeito do cimento como aditivo e de brita na mistura**. Tese (Mestre) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1975. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/2751>. Acesso em: 22 jan 2023.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

PANDEY R. A., MALHOTRA, S. **Dessulfuritation of gaseous fuels with recovery of elemental sulfur: An overview critical reviews in environmental Science and Technology**, 29(3), 292-268, 1999

QUEROL. et al. **Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview**. International Journal of Coal Geology, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002

MENEZES, R. L. C. D. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para remoção do H₂S de biogás**. Tese (Mestre) - Universidade Federal do Ceará, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/22537/1/2017_dis_rlcbmenezes.pdf. Acesso em: 22 jan 2023.

Ricardi-Branco, F. & Ricardi, M.T., 2003. **Licófitas da Formação Rio Bonito (Permiano Inferior, Bacia do Paraná), Nordeste do Estado do Paraná, Brasil**. Revista Brasileira de Paleontologia, 6:19-28.

Ricardi-Branco, F. & Rösler, O., 2004. **The paleoflora of Figueira in the context of Neopaleozoic of Paraná Basin, Brasil**. Terra, Campinas, 1(1):11–18.

ROBERTS, E.S.; Wong, V.A.; McManus, B.E.; Marshall, M.W.; Lancianese, S.; Dorman, D.C. **Changes in intracellular pH play a secondary role in hydrogen sulfide-induced nasal cytotoxicity**. *Inhal. Toxicol.* 2006, 15, 159–167

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *et al.* **Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica**. *Cerâmica*, v. 58, p. 43–52, 2012.

ROCHA, A. P.; SILVA, E. L. **DESEMPENHO DE FILTRO BIOLÓGICO NA DEPURAÇÃO E DESODORIZAÇÃO DE EMISSÕES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.

ROCHA, C. A. F. J. et al. **Caracterização de cinza leve de caldeira e possibilidade de uso industrial**. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/54/01-016.pdf. Acesso em: 31 jan. 2022.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. DE S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia, 2016. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2014/06/BT-111.pdf>. Acesso: 15 já. 2023.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. Canada, Jonh Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, L. V. A. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise**

SCHICKER, G. et al. **O DEPÓSITO DE CHUMO, ZINCO, COBRE E PRATA DO RIBEIRÃO DA PRATA, MUNICÍPIO DE BLUMENAU - SANTA CATARINA**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 1996

SCHIMMOLLER, B. K. Coal Gasification: Striking While the Iron is Hot - Power Engineering. Disponível em: www.powereng.com/articles/print/volume-109/issue-3/features/coal-gasification-strikingwhile-the-iron-is-hot.html. Acesso em: 11 jun. 2024.

SIKARWAR, V. S. et al. **Progress in biofuel production from gasification**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 61, n. 4, p. 189–248, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851630106X>. Acesso em: 15 jan. 2023.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, 2006.

SOUSA, F. **Diferença entre carvão mineral e carvão vegetal**. Mundo educação.

THERMOFISHER. **CONCEITOS BÁSICOS DE FTIR**. 2022. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/search/results?query=ftir&focusarea=Search%20All>. Acesso em: 25 jan 2023.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROU, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

SÜFFERT, T.; FERNANDO, L.; ALBUQUERQUE, F. DE. **Carvão Nos Estados Do Rio Grande Do Sul**. Informe de Recursos Minerais, 1997.

TURCHI, A. **argento in "Enciclopedia dei ragazzi"** Disponível em: [http://www.treccani.it/enciclopedia/argento_\(Enciclopedia-dei-ragazzi\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/argento_(Enciclopedia-dei-ragazzi)/). Acesso em: 5 jan. 2023.

WANG, J. et al. **Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas.** *Fuel Processing Technology*, v. 136, p. 96–105, 2015.

WANG, Z. et al. **Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 222, p. 226–234, 2016.

WEBB, P.; ORR, C. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos.** Editora Saraiva, 2015.

XIA, W.; XIE, G. **A technological review of developments in chemical-related desulfurization of coal in the past decade.** *International Journal of Mineral Processing*, v. 161, n. 2, p. 65–71, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751617300480>. Acesso em: 15 dez. 2023.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ZHU, K.; CHEN, C. Application of nZVI and its composites into the treatment of toxic/radioactive metal ions. *In*: CHEN, C. **Emerging Natural and Tailored Nanomaterials for Radioactive Waste Treatment and Environmental Remediation: Principles and Methodologies.** 1. ed. [s. l.]: Academic Press, 2019. v. 29, cap. 6, p. 281 - 330.