

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

JONAS MASSANEIRO

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS A PARTIR DE SYNGAS OBTIDO
POR HIDROGASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL**

**Bagé
2019**

JONAS MASSANEIRO

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS A PARTIR DE SYNGAS OBTIDO
POR HIDROGASEIFICAÇÃO 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.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Rosa Costa Muniz

**Bagé
2019**

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).

M414r Massaneiro, Jonas

Remoção de compostos sulfurados a partir de *syngas* obtido por hidrogaseificação do carvão mineral / Jonas Massaneiro.

74 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, *campus* Bagé, 2019.

"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz".

1. Enxofre. 2. Absorção química. 3. Titulometria. 4. Espectroscopia Raman. 5. Espectroscopia FT-IR. I. MUNIZ, Ana Rosa Costa. (Orient.)
II. Título.

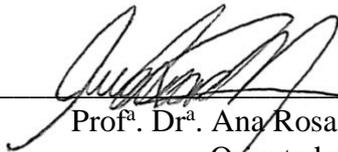
JONAS MASSANEIRO

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS A PARTIR DE SYNGAS OBTIDO
POR HIDROGASEIFICAÇÃO 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: 19 de junho de 2019.

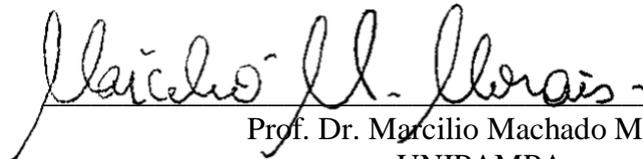
Banca examinadora:



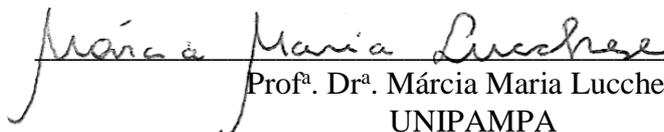
Prof.^a. Dr.^a. Ana Rosa Costa Muniz
Orientadora
UNIPAMPA



Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcilio Machado Morais
UNIPAMPA



Prof.^a. Dr.^a. Márcia Maria Lucchese
UNIPAMPA

Dedico este trabalho a minha amada família, a minha querida namorada e a todos que cruzaram de alguma forma seus caminhos com o meu, enriquecendo minha experiência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre guiar os meus passos mesmo nos caminhos mais difíceis ou desafiadores.
À minha família e à minha namorada, que têm me apoiado sempre e feito o possível para realizar esse grande passo na minha vida.

À minha orientadora, que sempre me guiou na pesquisa e esteve disponível para superar os desafios que surgiam.

Aos meus professores, que buscaram transmitir o conhecimento necessário para o meu futuro profissional.

Aos meus educadores passados, que souberam exigir sempre o meu melhor e me encorajaram a não desanimar diante das dificuldades.

Aos meus colegas, que compartilharam trabalhos e aulas sem fim, com a vista sempre fixada na meta da formatura.

À empresa júnior, que me ensinou muito e me permitiu desenvolver em áreas novas da minha vida profissional.

Ao Laboratório de Energia e Carboquímica, que foi um espaço de aprendizado na prática cercado de gente motivada a fazer a diferença na pesquisa.

À UNIPAMPA, que foi o lugar onde este trabalho e minha graduação se tornaram realidade dia após dia.

RESUMO

A preocupação atual por fontes limpas de geração de energia vem ocasionando uma crescente pesquisa em torno da gaseificação do carvão mineral. A gaseificação consiste na conversão termoquímica de material orgânico em combustível gasoso, também chamado gás de síntese (*syngas*). O carvão mineral é uma riqueza nacional pouco explorada, cuja aplicação é reduzida somente à sua queima para geração de energia elétrica. As emissões de compostos sulfurados provenientes da queima do carvão representam risco ao meio ambiente e para a população, com ênfase no sulfeto de hidrogênio (H_2S) e no enxofre sulfático (SO_4^{2-}). O objetivo deste trabalho foi focado na remoção de H_2S e do SO_4^{2-} do *syngas* através da tecnologia de absorção química em solução redox. Esse processo foi escolhido pela viabilidade econômica, através da possibilidade de reduzir custos de operação e reagentes. Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) e no Laboratório de Espectroscopia da UNIPAMPA, *campus* Bagé, onde foi conduzida a geração dos compostos sulfurados por meio de hidrogaseificação do carvão mineral da jazida de Candiota-RS e analisados os produtos. O gás produzido foi submetido *in situ* ao processo de absorção química por solução redox de Fe^{3+} , obtida a partir do sal cloreto férrico ($FeCl_3$), com e sem quelante EDTA. Durante o processo, houve precipitação de particulado na solução sem quelante, em virtude da reação de redução do Fe com SO_4^{2-} , formando sulfato de ferroso ($FeSO_4$). A parte sólida foi separada por centrifugação e filtração e, juntamente com as amostras líquidas, foram submetidos a análises qualitativas de titulometria, espectroscopia Raman e FT-IR. As amostras líquidas passaram pela análise de titulação de SO_4^{2-} por hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) solubilizado em metanol (CH_3OH), com vermelho de alizarina como indicador. As duas amostras líquidas apresentaram turvamento e precipitação, indicando a presença do íon. Na amostra líquida com EDTA, ao adicionar excesso de titulante, houve precipitação de sulfato de bário ($BaSO_4$) que também foi separado para análise. As amostras sólidas e líquidas foram submetidas a análises espectrométricas via Raman, com comprimento de onda 532 nm, 785 nm e 1064 nm. As amostras sólidas não apresentaram resultados definidos, devido à luminescência. Todas as amostras líquidas mostraram picos na região de 980 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} , característicos da presença de SO_4^{2-} , e as amostras tituladas apresentaram também picos de grande intensidade em 1017 cm^{-1} por causa da vibração de alongamento assimétrico da molécula $BaSO_4$. As amostras sólidas foram submetidas também à análise espectrométrica FT-IR apresentando resultados condizentes com a literatura para $FeSO_4$ e $BaSO_4$ em 625 cm^{-1} , 997 cm^{-1} e 1271 cm^{-1} . Pode-se implicar a presença de sulfatos nas amostras líquidas e nas amostras sólidas, mostrando qualitativamente a eficácia da absorção química por solução redox de ferro. A adição de EDTA não agregou resultados melhores ao processo, nem a seletividade da reação. Propostas futuras de trabalho poderão demonstrar quantitativamente a eficácia do método, além de produzir e comparar o catalisador à base de ferro no mesmo processo.

Palavras-chave: Enxofre. Absorção química. Titulometria. Espectroscopia Raman. Espectroscopia FT-IR.

ABSTRACT

The current concern about clean sources of energy generation has led to a growing research on the gasification of coal. Gasification consists of the thermochemical conversion of organic material into gaseous fuel, also called synthesis gas (*syngas*). Mineral coal is an unexplored national wealth, whose application is reduced only to its burning for electricity generation. Emissions from sulfur compounds from coal combustion pose a risk to the environment and the population, with emphasis on hydrogen sulfide (H_2S) and sulfatic sulfur (SO_4^{2-}). The objective of this work was focused on the removal of H_2S and SO_4^{2-} from the *syngas* through the chemical absorption technology in redox solution. This process was chosen for economic viability, through the possibility of reducing operating costs and reagents. The experiments were carried out in the Laboratory of Energy and Carbochemistry (LEC) and in the Laboratory of Spectroscopy of UNIPAMPA, *campus* Bagé, where the sulfur compounds were produced by hydrogasification of the coal from the Candiota-RS deposit and analyzed the products. The gas produced was subjected *in situ* to the chemical absorption process by redox solution of Fe^{3+} , obtained from the ferric chloride salt (FeCl_3), with and without EDTA chelator. During the process, there was precipitation of particulate in the solution without chelating, due to the reduction reaction of Fe with SO_4^{2-} forming ferrous sulfate (FeSO_4). The solid part was separated by centrifugation and filtration, and in conjunction with the liquid samples were subjected to qualitative titration, Raman spectroscopy and FT-IR analyzes. The liquid samples underwent titration analysis of SO_4^{2-} by barium hydroxide ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) solubilized in methanol (CH_3OH), with alizarin red as indicator. The two liquid samples showed turbidity and precipitation, indicating the presence of the ion. In the EDTA liquid sample, when excess titrant was added, there was precipitation of barium sulfate (BaSO_4) which was also separated for analysis. The solid and liquid samples were subjected spectrometric analyzes by Raman, with wavelength 532 nm, 785 nm and 1064 nm. The solid samples did not present definite results due to their luminescence. All liquid samples showed peaks in the region of 980 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} , characteristic of the presence of SO_4^{2-} , and the titrated samples also showed high intensity peaks at 1017 cm^{-1} owing to the asymmetric stretching vibration of the BaSO_4 molecule. The solid samples were also submitted to FT-IR spectrometric analysis presenting results consistent with the literature for FeSO_4 and BaSO_4 at 625 cm^{-1} , 997 cm^{-1} and 1271 cm^{-1} . It is possible to imply the presence of sulfates in the liquid samples and in the solid samples, showing qualitatively the efficiency of the chemical absorption by redox solution of iron. The addition of EDTA did not add better results to the process, nor the selectivity of the reaction. Future work proposals can quantitatively demonstrate the efficacy of the method, in addition to producing and comparing the efficiency of the iron-based catalyst in the same process.

Keywords: Sulfur. Chemical absorption. Titration. Raman spectroscopy. FT-IR spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

TCC

Figura 1 – Carro da década de 40 movido a gás de síntese obtido da queima da madeira....	20
Figura 2 – Processo de gaseificação e aplicações do <i>syngas</i>	22
Figura 3 – Representação esquemática dos gaseificadores	23
Figura 4 – Composição de <i>syngas</i> exigida para alguns usos na indústria	26
Figura 5 – Jazida de carvão mineral localizada em Candiota-RS	26
Figura 6 – Minerais de sulfeto	30
Figura 7 – Minerais de sulfato.....	30
Figura 8 – Possíveis reações do enxofre durante a decomposição térmica	31
Figura 9 – Processo experimental para retirada de H ₂ S e SO ₄ ²⁻ de <i>syngaas</i>	35
Figura 10 – Mecanismo do espalhamento Raman.....	38

ARTIGO

Figura 1 – Jazida de carvão mineral localizada em Candiota-RS	41
Figura 2 – Composição típica do <i>syngas</i>	42
Figura 3 – Composição de <i>syngas</i> exigida para alguns usos na indústria	43
Figura 4 – Possíveis reações do enxofre durante a decomposição térmica	44
Figura 5 – Processo experimental para retirada de enxofre do <i>syngas</i>	45
Figura 6 – Mecanismo do espalhamento Raman.....	47
Figura 7 – Reator de alta pressão e temperatura.....	48
Figura 8 – Espectrômetro 532 nm	50
Figura 9 – Micro Raman confocal BWTEK 785 nm.....	50
Figura 10 – Espectrômetro Bruker MultiRam 1064 nm.....	51
Figura 11 – Espectrômetro FT-IR Prestige-21	51
Figura 12 – Fabricação das pastilhas de KBr	52
Figura 13 – Fluxograma resumido da metodologia do artigo	52
Figura 14 – Variação de coloração e precipitação na solução de FeCl ₃ sem EDTA.....	53
Figura 15 – Variação de coloração na solução de cloreto férrico com EDTA	53
Figura 16 – Amostras 2 e 3 sem EDTA.....	53
Figura 17 – Amostras 4, 5 e 6 com EDTA	54

Figura 18 – Filtração do precipitado (amostra 7) e líquido filtrado (amostra 6)	54
Figura 19 – Espectro Raman 532 nm das amostras líquidas 2, 3, 4 e 5	54
Figura 20 – Espectro Raman 785 nm das amostras sólidas 1 e 7	55
Figura 21 – Espectro Raman 1064 nm das amostras líquidas 2, 3, 4, 5 e 6	56
Figura 22 – Espectro Raman 1064 nm das amostras sólidas 1 e 7	56
Figura 23 – Espectro FT-IR das amostras sólidas 1 e 7	57

LISTA DE TABELAS

TCC

Tabela 1 – Reações químicas de gaseificação	23
Tabela 2 – Etapas do processo de gaseificação	25
Tabela 3 – Composição do carvão mineral da jazida de Candiota-RS.....	27
Tabela 4 – Efeitos do H ₂ S em seres humanos	31
Tabela 5 – Reações químicas de absorção, oxidação e redução.....	35

ARTIGO

Tabela 1 – Reações químicas de gaseificação	42
Tabela 2 – Reações químicas de absorção, oxidação e redução.....	46
Tabela 3 – Bandas FT-IR da literatura e das amostras 1 e 7	57

LISTA DE QUADROS

TCC

Quadro 1 – Métodos de gaseificação mais usados nas plantas industriais atualmente	24
Quadro 2 – Principais tecnologias de limpeza para <i>syngas</i>	28
Quadro 3 – Tipos de enxofre no carvão mineral	29
Quadro 4 – Principais tecnologias para o processamento de compostos sulfurados	32

ARTIGO

Quadro 1 – Tipos de compostos sulfurados no carvão mineral.....	44
Quadro 2 – Nomenclatura das amostras obtidas a partir do <i>syngas</i>	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTL – *Biomass to Liquid*

CGC – *Cold Gas Clean-up* ou Limpeza de Gás a Frio

CTC – *Coal to Chemicals*

CTL – *Coal to Liquid*

CRM – Companhia Riograndense de Mineração

DPSS – *Diode Pumped Solid State*

EPA – *Environmental Protection Agency, USA*

FT-IR – Infravermelho com transformada de Fourier

FTS – *Fischer-Tropsch Synthesis*

GTL – *Gas to Liquid*

HGC – *Heat Gas Clean-up* ou Limpeza de Gás a Quente

IGCC – *Integrate Gasification Combined Cycle*

LEC – Laboratório de Energia e Carboquímica

OPEC – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PCI – Placa de Circuito Impresso

RS – Rio Grande do Sul

P.A. – Padrão Analítico

SDECT – Secretaria do Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia

Syngas – *Synthetic Gas*

SNG – *Synthetic Natural Gas*

UCG – *Underground Coal Gasification*

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

UV – Ultravioleta

WGS – *Water Gas Shift* ou Deslocamento Gás-Água

WTE – *Waste to Energy*

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Variável	Dimensão
E_{total}	Energia total da molécula	$[M.L^{-2}.T^{-1}]$
E_{el}	Energia do movimento dos elétrons	$[M.L^{-2}.T^{-1}]$
E_{vib}	Energia vibracional	$[M.L^{-2}.T^{-1}]$
h	Constante de Planck	$[L^2.M.T^{-1}]$
M	Concentração em Molar	$[M.L^3]$
m	Massa	$[M]$
P	Pressão	$[M.L^{-2}]$
ppmv	Concentração em partes por milhão de volume	$[M.L^3]$
T	Temperatura	$[\theta]$
t	Tempo	$[T]$
u	Unidade de massa atômica	$[M]$
V	Volume	$[L^3]$
λ	Comprimento de onda	$[L^1]$
ν	Frequência incidida	$[T^{-1}]$
ν_1	Frequência espelhada Stokes e anti-Stokes	$[T^{-1}]$
$\tilde{\nu}$	Frequência vibracional	$[L^{-1}]$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	<i>Syngas</i>	19
3.1.1	Conceito e história	19
3.1.2	Composição e aplicações	21
3.1.3	Gaseificação	22
3.1.4	Contaminantes	25
3.1.5	Processamento	27
3.2	Enxofre	29
3.2.1	Características e compostos presentes no <i>syngas</i>	29
3.2.2	Solução redox de ferro	34
3.3	Análises qualitativas	36
3.3.1	Titulometria	36
3.3.2	Espectroscopia FT-IR	36
3.3.3	Espectroscopia Raman	37
4	ARTIGO	39
5	CONCLUSÃO	66
6	PROPOSTAS FUTURAS	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa em torno de novas fontes de energia tem se intensificado nas últimas duas décadas, com perspectivas de crescimento. Tendências como a diminuição de emissões de carbono, química verde e energia renovável ditam as novas tecnologias, que devem se ajustar para serem bem recebidas pela sociedade. Tudo isso é controlado por limitações físicas e econômicas impostas pelos processos em si e pelo mercado (MOLINO *et al.*, 2018; ZHANG; HU; CHEN, 2017). A carboquímica, que consiste na indústria baseada no carvão como matéria-prima para produtos químicos e a geração de energia elétrica mais limpa, tem o potencial de sanar essas necessidades (BRIDGWATER; TOFT; BRAMMER, 2002; COLLAZZO, 2013; HOFFMANN, 2010).

Uma das possibilidades que tem crescido e se mostrado atraente de modo geral é a gaseificação, pois reduz as emissões de carbono ao reaproveitar o gás gerado para uso industrial, quando comparado a simples queima do carvão para produção de energia. Ela consiste na queima parcial de matéria orgânica como carvão mineral, biomassa ou resíduos urbanos para a produção de gás sintético, também chamado de *syngas*. Esse produto gasoso energético pode ser direcionado a diversas finalidades, entre elas: a produção de energia elétrica, a síntese de matéria-prima química para indústria e até a produção de combustível líquido (CERONE; ZIMBARDI, 2018; DUNHAM *et al.*, 2003; RAMOS *et al.*, 2011). O carvão tem se mostrado como uma grande oportunidade no cenário sul-brasileiro, pois as grandes reservas e a concomitante baixa qualidade desse carvão incitaram a busca por tecnologias promissoras para explorar seu potencial. A baixa qualidade se deve ao alto *grade* do carvão, pelo fato da presença de grande quantidade de cinzas em sua composição química.

Com o desenvolvimento da indústria, práticas que antes eram muito poluentes se tornaram um desafio, dada a necessidade de reduzir as emissões de carbono e outros contaminantes. A gaseificação do carvão mineral apresenta uma redução de emissões de compostos sulfurados em relação a combustão direta devido a queima parcial do carvão. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o enxofre sulfático (SO_4^{2-}) apresentam risco à saúde humana e ao meio ambiente (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1985). No primeiro caso, encontram-se os problemas respiratórios e a intoxicação, que dependendo da concentração podem levar a óbito. Já os riscos ao meio ambiente são extensos, causando efeitos como a chuva ácida e a contaminação de reservatórios hídricos. Os sulfatos na forma gasosa também são causantes do efeito estufa, impedindo o retorno dos raios solares ao espaço devido a sua

capacidade de difundir a luz (MAINIER; VIOLA, 2005; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

A busca por opções econômicas para remoção de contaminantes tem incentivado a pesquisa, não só de novas tecnologias de purificação, mas também de otimização de processos antigos. Neste cenário, encaixam-se as pesquisas em torno do ferro como elemento reativo para remoção de enxofre. Além de ser economicamente viável e abundante como matéria-prima, o ferro apresenta alta reatividade e grande eficácia comprovada (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SAIKIA; KHOOND; BARUAH, 2014).

Algumas tecnologias, além de remover o H_2S do *syngas*, recuperam o enxofre na forma elementar. As fontes de enxofre elementar no mundo são reduzidas, sendo localizadas perto de vulcões e gêiseres (MATTHÍASDÓTTIR, 2006). O Brasil não possui esse tipo de reserva natural, precisando importar o enxofre de outros países. Uma das maneiras de reduzir essa demanda é produção de enxofre elementar através do Processo Klaus[®], que retira o enxofre do petróleo. Outra opção não explorada atualmente é a produção através da purificação de *syngas* obtido por gaseificação de carvão e biomassa (EHSANI, 2006; GENDEL; LEVI; LAHAV, 2009; MASHAPA; RADEMAN; JANSE VAN VUUREN, 2007; VAN DEN BRINK *et al.*, 1993; WIECKOWSKA, 1995).

Por esse motivo, a tecnologia abordada neste trabalho propõe, além da purificação do *syngas* de carvão mineral, oferecer um método econômico e viável para a região. A tecnologia é absorção química por solução redox de Fe^{3+} obtida a partir do sal cloreto férrico ($FeCl_3$). Variantes desse método já são usados comercialmente em plantas de gaseificação por todo mundo (GLOBAL SYNGAS TECHNOLOGIES COUNCIL, 2011).

As análises desenvolvidas neste trabalho buscaram um resultado qualitativo que comprovasse a eficácia prática das tecnologias. Por isso optou-se pela titulometria e pela espectroscopia Raman e FT-IR. A primeira visou obter de um modo rápido e simples a identificação de íons de SO_4^{2-} após o processo de absorção química, por reação entre o sulfato de ferro ($FeSO_4$) e o hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) obtendo sulfato de bário ($BaSO_4$) e hidróxido de ferro ($Fe(OH)_2$), com vermelho de alizarina como indicador (HARRIS, 2003; VOGUEL, 1981). Já a espectroscopia Raman e FT-IR foi fundamental para identificação da composição química das amostras, dado que são métodos nos quais excita-se com um laser a molécula, para obter as vibrações das ligações, podendo assim identificar sua estrutura (NAKAMOTO, 1997; SALA, 1995).

O presente trabalho está dividido em seis seções. Na primeira seção, introduziu-se o tema e a importância que o motiva. Na segunda seção, apresentam-se o objetivo geral e os objetivos

específicos. Na terceira, registra-se à revisão bibliográfica que fundamenta o trabalho, o qual organizou-se estrategicamente para levar o leitor a compreender desde os aspectos gerais sobre o tema até aqueles técnicos, que envolvem os experimentos que foram realizados. Os tópicos abordados na revisão iniciam na conceitualização do *syngas*, abordando em seguida a gaseificação, os contaminantes gerados, em particular o H₂S e o SO₄²⁻, com seu impacto ambiental e à saúde humana, e os métodos de remoção, terminando com a explicação das tecnologias escolhidas neste trabalho e a teoria por detrás das análises realizadas. Na quarta seção, há a apresentação do artigo científico, baseado na parte experimental. Na seção cinco, expõem-se as conclusões finais de todo o trabalho. Na seção seis, indicam-se as propostas para trabalhos futuros baseadas nas conclusões obtidas. Ao final são indicadas as referências que suportaram o embasamento teórico deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo geral dessulfurizar a corrente de *syngas* obtida por hidrogaseificação de carvão mineral, através de reações químicas de absorção em solução de cloreto férrico, tornando-a assim uma tecnologia mais limpa.

2.2 Objetivos específicos

- Propor adaptações viáveis na hidrogaseificação do carvão mineral, de modo a gerar compostos sulfurados gasosos.
- Dessulfurizar a corrente de *syngas* por reação química homogênea através de absorção em solução redox de cloreto férrico.
- Reter compostos sulfurados na forma líquida e sólida a partir do *syngas*.
- Analisar os produtos obtidos por espectroscopia via Raman e FT-IR, para identificar a eficácia do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Syngas*

3.1.1 Conceito e história

O termo *Syngas* provém do inglês cuja etimologia é formada pela junção das palavras *synthetic gas* (BASU, 2010). Em português, optou-se pelo termo gás de síntese, que abrange o conceito de uma miscelânea combustível de gases, obtida a partir de uma matéria-prima orgânica rica em carbono pelo processo de gaseificação (KOSTÚR; LACIAK; DURDAN, 2018). Vale fazer inicialmente a diferenciação entre gás de síntese e gás natural, pois o primeiro se refere à mistura de gases combustíveis obtida por reação química da combustão incompleta de material rico em compostos orgânicos, e o segundo é uma mistura de hidrocarbonetos originada de combustíveis fósseis, tendo predominância de metano (CH₄) na sua composição. A densidade do *syngas* é metade da densidade do gás natural, apresentando menor poder calorífico (SIKARWAR *et al.*, 2017).

Segundo Basu (2010), o primeiro cientista a estudar a gaseificação do carvão para fins energéticos foi Thomas Shirley, que em 1659 testou o “hidrogênio carburado” (chamado hoje em dia de metano). O interesse econômico da época era voltado para a pirólise do carvão, dando pouca importância ao gás gerado. Assim sendo, poucos estudos foram desenvolvidos até a metade do século XVIII, quando então a Sociedade Real Britânica buscou novas fontes de energia para iluminação pública de Londres. Em 1798, William Murdoch usou o gás do carvão, chamado então de gás da cidade, para iluminar o prédio da Fundação Soho, e em 1802 ele apresentou o sistema de iluminação a gás em uma exposição pública. A partir daí muitas patentes surgiram para equipamentos de gaseificação e sistemas de iluminação a gás de cidade, se estendendo por toda Europa e América, pois o custo do gás era 75% menor que o óleo usado para iluminação até aquela época. Basu (2010) divide a história da gaseificação em quatro períodos:

Primeiro período (1850 – 1940): durante esse período, o gás foi somente usado para iluminação e aquecimento em residências. A iluminação a gás permitiu prolongar a jornada de trabalho no inverno dentro das indústrias. Mas, em 1900, com a invenção da lâmpada elétrica e do motor de combustão interna, diminuiu-se a demanda por gás de cidade e por carvão, continuando seu uso apenas no aquecimento residencial e para cozinhar (STRANGES, 1997).

Isso durou até a descoberta do gás natural, que marcou a queda definitiva da gaseificação. Nesse período, surgiram as principais tecnologias comerciais de gaseificação: Winkler (gaseificador de leito fluidizado, em 1926); Lurgi (gaseificador de leito móvel pressurizado, em 1931); e Koppers-Totzek (gaseificador de fluxo de arraste, 1941).

Segundo período (1940 – 1975): nesse período, a gaseificação teve como aplicação principal a produção de combustíveis sintéticos. Ao longo da Segunda Guerra Mundial, os Aliados bombardearam as refinarias nazistas e as rotas de fornecimento, obrigando a Alemanha a produzir combustíveis sintéticos a partir do carvão. Os principais processos usados durante a guerra foram o de Fischer-Tropsch e o de Bergius (STRANGES, 1997). Em toda a Europa, dado a falta de petróleo bruto, foram construídos mais de 1 milhão de gaseificadores portáteis que eram acoplados a veículos de transporte como é mostrado na Figura 1. Após o fim da guerra, com a entrada abundante de petróleo do Oriente Médio, os gaseificadores foram descontinuados, com a exceção da África do Sul, que sofria embargo econômico por parte do regime político em vigor e apostou na pesquisa para obtenção de produtos químicos básicos a partir de gaseificação (PINHEIRO, 2002). A partir de 1950, no ápice do uso do gás natural, desenvolveu-se nos polos petroquímicos um gaseificador para obtenção de *syngas*, a partir da corrente de reforma no processamento de gás e nafta, do qual era separado o N_2 e o H_2 usados na fabricação de fertilizantes.

Figura 1 – Carro da década de 40 movido a gás de síntese obtido da queima da madeira



Bundesarchiv, Bild 183-V00070A
Foto: o. Ang. | 1946

Fonte: Deutsches Bundesarchiv (1946)

Terceiro período (1975 – 2000): após a Guerra de Yom Kippur, que levou a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) a decretar o embargo do petróleo de

1973, a economia ocidental foi fortemente afetada. Isso impeliu a busca por tecnologias alternativas que diminuíssem a dependência do petróleo. A gaseificação tornou-se atrativa, pois, além de fornecer gás para aquecimento, podia substituir o petróleo no processamento de matérias-primas da indústria química. Contudo, tal substituição durou pouco, por causa da queda do preço do petróleo que fez muitas dessas pesquisas serem deixadas de lado. Restou apenas alguns governos preocupados com o meio ambiente e em produzir energia limpa, investindo assim em usinas energéticas com ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC).

Quarto período (2000 – atualmente): o aquecimento global e a instabilidade política de alguns países produtores de petróleo deram um novo incentivo à gaseificação. A necessidade de reduzir as emissões de carbono encontraram na gaseificação de biomassa uma maneira de produzir energia sustentável. Após constantes altas do preço do petróleo, muitos países investiram nas plantas de IGCC.

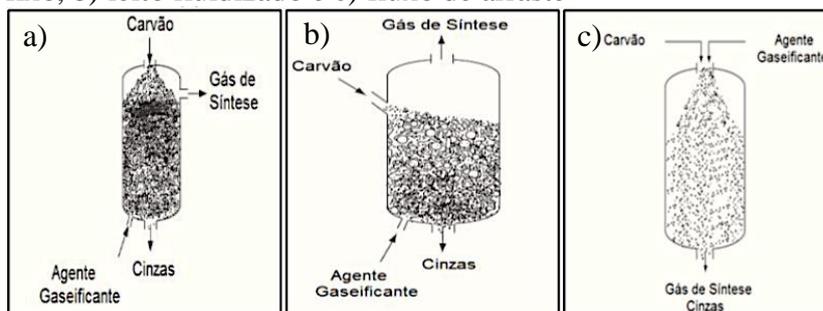
3.1.2 Composição e aplicações

O *syngas* é composto basicamente por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e metano. Dependendo da matéria-prima utilizada, esta pode conter contaminantes como enxofre, haletos, oxigênio, vapor, nitrogênio e particulados (SIKARWAR *et al.*, 2017, p. 192). Vários estudos estão sendo desenvolvidos para comparar a eficácia entre as matérias-primas. As que mais se destacam pela produção de energia limpa são o carvão (BASU, 2010; COLLAZZO, 2013; HOFFMANN, 2010), a madeira (MOTTA *et al.*, 2018) e a biomassa (CERONE; ZIMBARDI, 2018; MEHRPOOYA; KHALILI; SHARIFZADEH, 2018).

A composição do gás de síntese, além de depender do tipo de matéria-prima, varia também de acordo com o modo de gaseificação. Nos primórdios dessa tecnologia, os tipos de gases obtidos a partir do carvão podiam ser separados em: gás de hulha (obtido pela pirólise rápida do carvão a alta temperatura), gás de coque (obtido pela queima lenta do carvão a alta temperatura), gás de água ou azul (obtido ao adicionar vapor de água sobre o coque incandescente), gás de ar ou pobre (obtido ao passar uma corrente de ar sobre o coque incandescente), e gás de cidade ou misto (obtido pela queima de carvão com a presença de vapor de água e ar) (MAYER, 1987).

O *syngas* possui atualmente diversos usos na indústria, conforme mostrados na Figura 2, sendo os principais a produção de energia elétrica, a síntese de compostos químicos e a produção de combustível líquido pelas tecnologias *gas-to-liquid* ou GTL (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS, 2010).

Figura 3 – Representação esquemática dos gaseificadores: a) leito fixo, b) leito fluidizado e c) fluxo de arraste



Fonte: Adaptada de Collazzo (2013)

A gaseificação em si consiste em uma série de reações sucessivas, nas quais as espécies químicas que reagem são carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água (ou vapor de água) e metano (COLLAZZO, 2013). Essas reações são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Reações químicas de gaseificação

Reação	Entalpia	Equação
Oxidação / Combustão		
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	- 111 MJ/kmol	(1)
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	- 283 MJ/kmol	(2)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 394 MJ/kmol	(3)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	- 242 MJ/kmol	(4)
Boudouard		
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+ 172 MJ/kmol	(5)
Carbono-água		
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+ 131 MJ/kmol	(6)
Deslocamento Gás-Água (WGS)		
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	- 41 MJ/kmol	(7)
Hidrogenação		
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-75 MJ/kmol	(8)
Metanação		
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206 MJ/kmol	(9)

Fonte: Adaptada de Higman; Burgt (2008); Basu (2010)

As reações de oxidação demonstram que 72% do valor energético do carbono puro é conservado no gás de síntese. As reações (1), (5), (6), (8) e (9) descrevem formas de se

gaseificar material contendo carbono, enquanto as demais reações representam etapas do mesmo processo. Na etapa (6), são produzidos os principais compostos do *syngas* (CO e H₂), através da reação endotérmica na qual o carbono é oxidado e o hidrogênio reduzido. A água é adicionada na gaseificação na forma de vapor de água ou já estando presente na forma de umidade no carvão. As reações (7) e (9) são reações homogêneas e reversíveis, enquanto as demais são heterogêneas. Existe uma vantagem considerável em economia de energia e custo de equipamentos quando as reações são realizadas sob altas pressões. A gaseificação com vapor de água depende do equilíbrio entre as reações de oxidação parcial (1) e carbono-água (6) (COLLAZZO, 2013; HIGMAN; BURGT, 2008).

O impacto ambiental da gaseificação não depende somente das reações químicas envolvidas, mas também a tecnologia usada. Algumas pesquisas abordam qual a melhor forma de gaseificação em relação a eficácia e ao grau de comprometimento ambiental. É indicado no Quadro 1 o método de gaseificação utilizado, o número de plantas industriais no mundo e alguns dos autores que pesquisaram o impacto ambiental da gaseificação.

Quadro 1 – Métodos de gaseificação mais usados nas plantas industriais

(continua)

Método de Gaseificação	Nº de plantas	Autores
BTL (<i>Biomass to Liquid</i>): a biomassa é gaseificada, utilizando o <i>syngas</i> para a produção de combustíveis líquidos.	10	(SIKARWAR <i>et al.</i> , 2017); (MOLINO <i>et al.</i> , 2018); (SCOTT; ADAMS, 2018).
CTC (<i>Coal to Chemicals</i>): gaseifica-se o carvão para obter produtos químicos como metanol, amônia, olefinas, ácido acético e formaldeídos.	15	(ZHANG; HU; CHEN, 2017); (BASSANI <i>et al.</i> , 2018).
CTL (<i>Coal to Liquid</i>): gaseifica-se o carvão, utilizando o <i>syngas</i> para a produção de combustíveis líquidos.	27	(DUNHAM <i>et al.</i> , 2003); (RAMOS <i>et al.</i> , 2011); (KULAKOVA <i>et al.</i> , 2016).
IGCC (<i>Integrate Gasification Cominated Cycle</i>): o calor gerado na gaseificação é aproveitado no aquecimento de água em uma caldeira para geração de energia através de uma turbina.	29	(HOFFMANN, 2010); (RANI <i>et al.</i> , 2017); (SHIJAZ <i>et al.</i> , 2017).

Quadro 1 – Métodos de gaseificação mais usados nas plantas industriais

(conclusão)		
SNG (<i>Synthetic Natural Gas</i>): são plantas destinadas à produção exclusiva de <i>syngas</i> .	39	(FAN; HONG; JIN, 2018); (ZHU <i>et al.</i> , 2018).
UCG (<i>Underground Coal Gasification</i>): injeta-se calor e oxigênio em reservas subterrâneas de carvão para produzir <i>syngas</i> .	1	(RANI <i>et al.</i> , 2017); (KOSTÚR; LACIAK; DURDAN, 2018).
WTE (<i>Waste to Energy</i>): consiste na gaseificação de lixo e efluentes para geração de energia.	8	(MOLINO <i>et al.</i> , 2017); (ZHANG; HU; CHEN, 2017); (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2017).

Fonte: Adaptado de *Global Syngas Technologies Council* (2016)

A gaseificação apresenta uma dinâmica interna, cujos parâmetros termodinâmicos mais importantes são: temperatura, pressão, umidade, quantidade de oxigênio e tempo de reação. Dentro do reator, formam-se regiões distintas de acordo com a temperatura e a pressão utilizadas, nas quais podem ser divididas as etapas de gaseificação como são mostradas na Tabela 2. Nas primeiras etapas são retirados a água e materiais voláteis (CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂ e contaminantes como H₂S e SO_x). Nas etapas finais acontece a oxidação total dos combustíveis, cedendo o calor necessário para as demais etapas e gerando gases combustíveis (BASU, 2010).

Tabela 2 – Etapas do processo de gaseificação

Etapas de Gaseificação	Temperatura (°C)
Secagem	< 150
Pirólise (Desvolatilização)	150 – 700
Combustão (Oxidação)	700 – 1500
Gaseificação (Redução)	800 – 1100

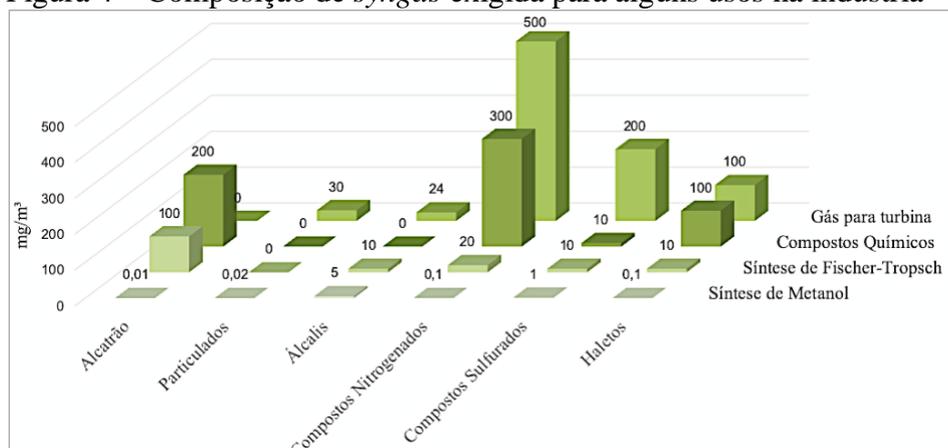
Fonte: Adaptada de Basu (2010)

3.1.4 Contaminantes

Uma das principais dificuldades na conversão energética e química do *syngas* está na retirada dos contaminantes provenientes da matéria-prima. Os mais comuns são o alcatrão, particulados, álcalis, compostos nitrogenados (NH₃, HCN), compostos sulfurados (H₂S, SO_x) e

haletos (Cl). A presença deles podem gerar problemas de corrosão na tubulação, desativação de catalisadores e impropriedade do *syngas* para produzir combustíveis sintéticos. Na Figura 4, são mostradas as composições máximas dos contaminantes aceitas para fins industriais (MOLINO *et al.*, 2018; SIKARWAR *et al.*, 2017).

Figura 4 – Composição de *syngas* exigida para alguns usos na indústria



Fonte: Adaptada de Sikawar *et al.* (2017); Molino *et al.* (2018)

Esses contaminantes têm origem na própria morfologia da matéria-prima. No caso do carvão, os minerais formados em concomitância com ele reagem durante a gaseificação, resultando na liberação de substâncias nocivas. O carvão mineral brasileiro foi descoberto em 1827, sendo utilizado para fins industriais desde 1855 (LOPES, 2017). O carvão da jazida de Candiota foi descoberto na década de 1930, e sua composição varia de acordo com a localização da jazida. Neste trabalho foi utilizado o carvão mineral da jazida de Candiota-RS, mostrada na Figura 5. A composição deste em porcentagem em massa de sólido seco é referida na literatura por Nascimento (2017) e mostrada na Tabela 3.

Figura 5 – Jazida de carvão mineral localizada em Candiota-RS



Fonte: Autor (2018)

Tabela 3 – Composição do carvão mineral da jazida de Candiota-RS

Contaminante	%	Contaminante	%	Contaminante	%
SiO₂	30,95	MnO	0,04	TiO₂	0,40
Al₂O₃	9,43	CaO	0,43	P₂O₅	0,03
Fe₂O₃	2,97	Na₂O	0,38	SO_x	0,67
FeS₂	3,40	Cr₂O₃	0,01	S pirítico	1,15
MgO	0,40	K₂O	0,97	S elementar	0,34

Fonte: Adaptada de Nascimento (2017); Chou (2012)

Dentre os compostos nocivos que se formam durante a gaseificação, destacam-se H₂S, SO_x, COS, NH₃, HCN, NO_x, CH₄, CO e CO₂. O lançamento de compostos sulfurados na atmosfera tem consequências desastrosas, pois eles são oxidados na sua forma de óxido de enxofre e em contato com água se precipitam como ácido sulfúrico, causando a chuva ácida ou permanecem na atmosfera aumentando o efeito estufa e causando doenças respiratórias em grandes centros industriais. Os compostos nitrogenados causam contaminação de reservas hídricas e de regiões agrícolas. O dióxido de carbono, o metano e o monóxido de carbono, quando lançados no ambiente, além de causar doenças respiratórias, também são responsáveis pelo efeito estufa e pelo efeito de inversão térmica (HORIKAWA *et al.*, 2004; MOLINO *et al.*, 2018; RANI *et al.*, 2017; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

3.1.5 Processamento

Muitas tecnologias foram desenvolvidas para retirada dos contaminantes de *syngas*, operação comumente chamada na indústria de processamento ou lavagem do gás. As tecnologias são separadas por limpeza a quente (HGC) e limpeza a frio (CGC), baseadas na temperatura de condensação das diversas espécies presentes na corrente de *syngas*. A limpeza a quente geralmente opera a temperaturas acima de 300 °C, que é a temperatura mínima para condensação de alguns álcalis. A limpeza a frio, por sua vez, opera abaixo de 100 °C e funciona através da absorção dos contaminantes em um líquido pulverizado em contracorrente do fluxo de gás (SIKARWAR *et al.*, 2017). As principais tecnologias são mostradas no Quadro 2.

Quadro 2 – Principais tecnologias de limpeza para *syngas*

Contaminante	Tecnologia	Processo	T (°C)	Comentários
Alcatrão	HGC	Craqueamento térmico	1100 - 1300	Caro e pouco eficiente
		Craqueamento catalítico	Variado	Muitos desafios operacionais
	CGC	Lavagem	< 100	Exige tratamento de efluente
Particulados	HGC	Ciclone	> 1000	Uso de ciclones convencionais
		Filtração	600	Filtros de tecido ou metálicos
	CGC	Lavagem	< 100	Usam-se hidrociclones
Álcalis	HGC	Condensação	600	-
		Adsorção	840	T depende do adsorvente
	CGC	Lavagem	< 300	Removido junto com o alcatrão
Compostos Nitrogenados	HGC	Decomposição térmica	500 - 800	T depende do catalisador
	CGC	Lavagem	< 100	Existem métodos biológicos
Compostos Sulfurados	HGC	Adsorção	400 - 600	-
	CGC	Solventes químicos	< 100	Gasto constante de solvente
		Absorção física	< 100	Alto gasto de energia
		Processo líquido redox	< 100	Regeneração elementar de S
Haletos	HGC	Adsorção	500 - 550	Uso de carvão ativado e alumina
	CGC	Lavagem	< 100	Baixa eficácia

Fonte: Adaptado de Sikarwar *et al.* (1971)

A maioria dos processamentos apresentam eficácia de remoção superior a 80% e, em alguns casos, obtendo produtos de interesse como amônia ou enxofre elementar. A maioria dos processos desenvolvidos atualmente incluem a ação de catalisadores metálicos, que aumentam a eficácia do processo. A ação do catalisador proporciona a rápida oxidação do contaminante, retirando-o da corrente gasosa. Os principais metais usados para essa finalidade são o vanádio, o níquel, o ferro e o cobalto, podendo ser usados também o cobre e o zinco. Outra opção é o método de retenção por absorção em soluções químicas ou lavagem com água. Esses métodos apresentam as vantagens de operar a baixas temperaturas, custos menores e obtenção de produtos sólidos (SIKARWAR *et al.*, 2017; SPIES *et al.*, 2017).

3.2 Enxofre

3.2.1 Características e compostos presentes no *syngas*

O enxofre é um elemento químico não metal, do grupo dos calcogênios que se apresenta na forma sólida à temperatura ambiente. Possui massa atômica de $32,065 \pm 0,005$ u e coloração amarelada na forma elementar. Ele foi identificado desde a antiguidade e utilizado como pigmento para pinturas e em rituais religiosos no Antigo Egito. Foi considerado posteriormente como um composto e não um elemento químico, empregado na fabricação de pólvora. Os usos atuais de compostos sulfurados se estendem desde a composição de fertilizantes até na vulcanização de borrachas, incluindo o uso como conservante em bebidas alcoólicas, clarificação de papel e de açúcar refinado, na indústria farmacêutica e outros fins industriais (PEIXOTO, 2002).

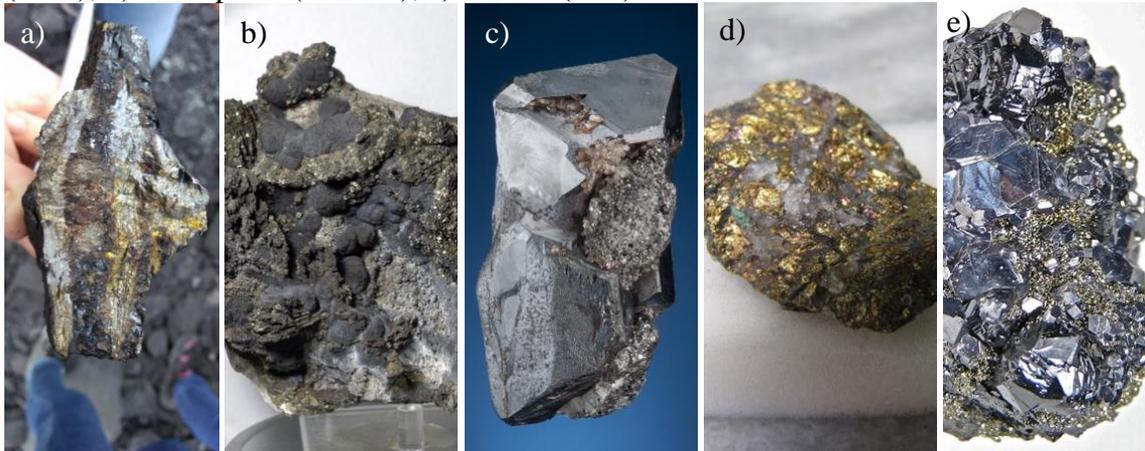
No carvão mineral, existem traços de enxofre que se formam pela decomposição de matéria orgânica ou pela presença de vulcões nas proximidades. Estudos mostram que a quantidade de enxofre total pode variar de 0,5% a 5% na massa de carvão. As principais formas de enxofre no carvão são o mineral de sulfeto, o enxofre orgânico (C_xH_yS) e o mineral de sulfato ($FeSO_4$ e $CaSO_4$). A forma pirítica é predominante no carvão mineral, mas existem outros minerais sulfurados como são mostrados no Quadro 3 e nas Figuras 6 e 7. Existe também a presença de enxofre elementar na forma cristalina nas jazidas de carvão mineral, em reduzidas quantidades (CHOU, 2012).

Quadro 3 – Tipos de enxofre no carvão mineral

Tipos	Ocorrências comuns no carvão mineral
Minerais de sulfeto	Pirita (FeS_2), marcassita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{(x-1)}S_x$), esfalerita ou blenda (ZnS), galena (PbS) e calcopirita ($CuFeS_2$). Em alguns casos raros, também getchellita ($AsSbS_3$) e alabandite (MnS).
Minerais de sulfato	Gesso ($CaSO_4$), barita ($BaSO_4$), szomolnokita ($FeSO_4 \cdot H_2O$), melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), coquimbita ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), roemerita ($FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$), jarosita ($(Na,K) \cdot Fe_3(SO_4)_4 \cdot (OH)_6$), halotrichita ($FeAl_2(SO_4)_4$).
Compostos orgânicos	Tióis (C_xSH), sulfetos (C_xH_xS) e dissulfetos ($C_xH_xS_2$), e tiofenos (C_4H_4S).

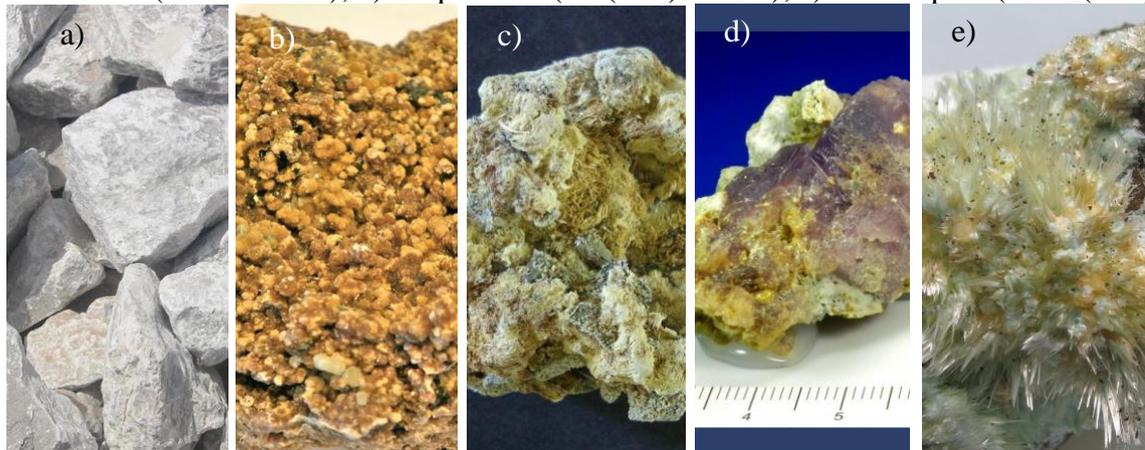
Fonte: Adaptado de Chou (2012)

Figura 6 – Minerais de sulfeto: a) Pirita (FeS_2); b) Pirrotita ($\text{Fe}_{(x-1)}\text{S}_x$); c) Alambadite (MnS); d) Calcopirita (CuFeS_2); e) Galena (PbS)



Fonte: Museu Virtual da Universidade de Huelva (2011)

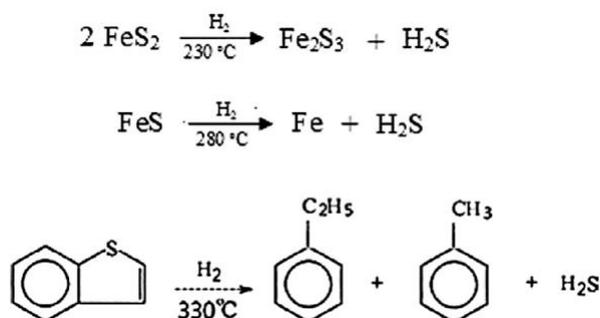
Figura 7 – Minerais de sulfato: a) Gesso (CaSO_4); b) Szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); c) Melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); d) Coquimbita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); e) Halotriquita ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4$)



Fonte: Museu Virtual da Universidade de Huelva (2011)

Com o processo de gaseificação do carvão, a decomposição desses minerais gera uma grande emissão de gases sulfurados tóxicos. O mais perigoso é o gás sulfídrico ou o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é um gás incolor de cheiro desagradável que confere o característico odor de “ovo podre” à corrente gasosa do processo de gaseificação, em que altas concentrações desse composto geram danos ao meio-ambiente e podem levar um homem adulto ao óbito em poucos minutos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1985). A formação do H_2S , durante a gaseificação, dá-se predominantemente a partir da pirita e dos tiofenos pela decomposição através do H_2 em temperaturas relativamente baixas, como é mostrada na Figura 8 (KULAKOVA *et al.*, 2016).

Figura 8 – Possíveis reações do enxofre durante a decomposição térmica



Fonte: Kulakova *et al.* (2016)

O H_2S na atmosfera facilmente é oxidado em dióxido de enxofre (SO_2) que, ao reagir com a água presente na atmosfera, forma ácido sulfúrico (H_2SO_4), ocasionando a “chuva-ácida”, altamente prejudicial para plantações, edificações e estruturas metálicas (ROCHA; SILVA, 2007). Segundo Mainier e Viola (2005), o efeito do sulfeto de hidrogênio na saúde humana varia de acordo com a concentração no ambiente e com o tempo de exposição como é mostrado na Tabela 4. O enxofre reage com o ferro do citocromo e da hemoglobina asfixiando a vítima em pouco tempo (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

Tabela 4 – Efeito do H_2S em seres humanos

Concentração H_2S (ppm)	Tempo de Exposição (minutos)	Efeito em seres humanos
0,05 – 5	1	Deteção do odor característico de “ovo podre”
10 – 30	6 – 8	Irritação dos olhos
50 – 100	30 – 60	Conjuntivite e dificuldades de respiração
150 – 200	2 – 15	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15	Irritação dos olhos
350 – 450	2 – 15	Inconsciência e convulsão
500 – 600	2 – 15	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	2	Colapso e morte

Fonte: Mainier; Viola (2005)

O SO_4^{2-} é um contaminante perigoso assim como o H_2S . A presença dele na atmosfera causa a acidificação do ambiente, reduzindo o diâmetro das gotas, que espelham mais intensamente os raios solares causando o efeito estufa. A acidificação é removida pelas chuvas, causando também contaminação do solo e desgaste de construções pela chuva ácida. A presença de SO_4^{2-} também é relacionada a problemas respiratórios em grandes centros urbanos,

ocasionando o aumento de câncer de pulmão nos seres vivos (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

Muitos estudos e tecnologias foram criados para remoção das três formas de enxofre presentes no *syngas*. A seguir serão mostradas as tecnologias comerciais aplicadas a plantas de gaseificação no mundo inteiro e os métodos mais usados para remoção de sulfeto de hidrogênio e de sulfatos. Os métodos se baseiam em princípios físicos, químicos e biológicos. Os métodos físicos englobam adsorção, lavagem com água, membranas e separação criogênicas. Os métodos químicos agrupam a absorção, oxidação térmica e oxidação catalítica. E por último os métodos biológicos abrangem biofiltros, biolavadores e tratamento com lodo ativado (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

A presença de compostos sulfurados acima de 4 ppmv torna o *syngas* um gás ácido, o que promove a corrosão em tubulações e o envenenamento de catalisadores (EHSANI, 2006; XIA; XIE, 2017). O problema na dessulfurização é conciliar gastos com eficácia. Alguns métodos exigem grande demanda de energia, reagentes ou tecnologias de catálise. Em outros, tem-se alta eficácia de remoção somente em relação a uma das formas de enxofre, e não a todas. Nesse contexto, alguns métodos químicos garantem alta eficácia em relação a todas as formas de enxofre e reduzidos gastos com reagentes. Dentre eles, escolheu-se a tecnologia de solução ácida redox para absorção química (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012). A descrição de todos os métodos e algumas tecnologias comerciais encontra-se no Quadro 4.

Quadro 4 – Principais tecnologias para o processamento de compostos sulfurados

(continua)

Tecnologias	Fundamento, vantagens e desvantagens
Adsorção	Fundamento: refere-se ao processo em que as moléculas de compostos orgânicos voláteis entram em contato com a superfície de um adsorvente sólido e se ligam via forças moleculares fracas (Van der Waals). Existem vários meios de adsorção para a remoção de H ₂ S, incluindo carvão ativado, óxido de ferro e sílica gel.
	Vantagens: custo moderado, mecanismo simples, desempenho elevado e confiável.
	Desvantagens: os poluentes ficam retidos no adsorvente exigindo tratamento posterior, custo operacional elevado e retenção não seletiva.
Separação por membranas	Fundamento: baseia-se na diferença do tamanho de partícula ou afinidade que certas moléculas possuem em relação a materiais poliméricos (permeação seletiva). A força motriz do presente processo é uma diferença de pressão parcial entre os gases. Moléculas menores são altamente solúveis e permeiam pela membrana mais rápido do que moléculas grandes.
	Vantagens: baixo custo de manutenção e implementação, simples ampliação de escala, tecnologia em desenvolvimento e baixa exigência de energia.

Quadro 4 – Principais tecnologias para o processamento de compostos sulfurados (conclusão)

	Desvantagens: as membranas têm custo elevado e podem se degradar facilmente.
Alcanolamina	Fundamento: é o processo comercial mais utilizado para a remoção de H ₂ S e também CO ₂ . Neste, vários tipos de aminas (de caráter básico) podem ser utilizadas: a monoetanolamina, dietanolamina, diglicolamina e metildietanolamina. Uma solução de amina em baixa temperatura e alta pressão (condições que favorecem a absorção dos componentes ácidos) é bombeada em contracorrente com o gás contaminado.
	Vantagens: alta eficácia e recirculação da solução filtrante.
	Desvantagens: elevado gasto energético e elevado custo de instalação.
Processo Klaus	Fundamento: tal processo consiste na combustão de parte da corrente rica em sulfeto de hidrogênio, liberada no processo “Alcanolamina”, com um terço da quantidade estequiométrica de ar necessária. O SO ₂ resultante dessa queima reage com o H ₂ S restante, na presença de um catalisador de alumina, a fim de se produzir S ⁰ .
	Vantagens: obtenção de S ⁰ com interesse comercial, baixo impacto ambiental.
	Desvantagens: usado só para grande escala de produção (50 ton./dia de enxofre).
Absorção (Lavadores)	Fundamento: processo físico baseado na transferência dos poluentes presentes no gás residual para uma fase líquida não-volátil. Trata-se de um dispositivo no qual se realiza a separação de um poluente gasoso por intermédio da lavagem do mesmo com água que na maioria dos casos é nebulizada para formar pequenas gotículas. A fase líquida contaminada resultante é usualmente tratada biologicamente e recirculada para o lavador.
	Vantagens: custos moderados, fácil operação, absorve CO ₂ e H ₂ S.
	Desvantagens: a água utilizada necessita de um tratamento posterior, gasto elevado de água, e necessidade de contaminação alta da corrente gasosa.
Absorção Química por Fe³⁺	Fundamentos: o gás é introduzido em pequenas bolhas na parte inferior de uma coluna de absorção recheada com uma solução redox de Fe ³⁺ . Nesta coluna compostos sulfurados serão absorvidos e oxidados a S ⁰ . O enxofre é separado por filtração/decantação.
	Vantagens: obtenção de enxofre elementar, sistema de simples operação, opera em temperatura ambiente, baixo custo de implantação e manutenção.
	Desvantagens: aplicável a baixas vazões de gás.
Processos Biológicos	Fundamentos: biofiltros que consistem na passagem de compostos voláteis biodegradáveis em reatores contendo um meio suporte com micro-organismos imobilizados na forma de biofilme.
	Vantagens: baixo custo, fácil operação, redução de odores.
	Desvantagens: difícil controle do processo, tratamento da biomassa final.

Fonte: Adaptado de Szarblewski; Schneider; Machado (2012)

3.2.2 Solução redox de ferro

As soluções químicas analisadas na literatura para a absorção de H_2S e SO_4^{2-} por Fe^{3+} são soluções ácidas, com pH em torno de 1 para facilitar a reação. Os sais utilizados para composição da solução são de cloro ou de bromo. O método com cloreto férrico foi proposto pela primeira vez em 1991, por um grupo de cientistas japoneses. Ele foi aplicado na purificação de correntes gasosas de diversas naturezas, como gaseificação de carvão e biomassa, produção de energia a partir de gêiseres na Islândia e em estações de tratamento de efluentes (EHSANI, 2006; GENDEL; LEVI; LAHAV, 2009; HORIKAWA *et al.*, 2004; MATTHÍASDÓTTIR, 2006; XIA; XIE, 2017).

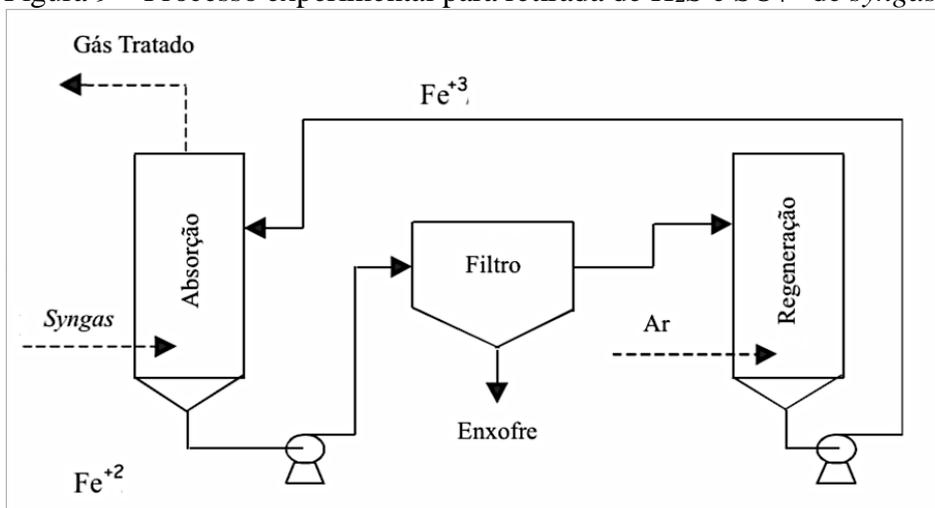
Hoje em dia a Shell contém no seu catálogo alguns sistemas de gaseificação com retirada de enxofre da corrente gasosa que partem desse mesmo princípio, utilizando soluções redox como *Sulferox*[®] que absorve H_2S e obtém enxofre elementar como produto. Essa tecnologia teve sua pesquisa iniciada em 1970, sendo lançada comercialmente somente em 1986 (SHELL, 2012; WIECKOWSKA, 1995). Outra opção no mercado internacional é a solução LO-CAT[®] II, da companhia Gas Technology Product LLC, que também se baseia em uma solução redox de ferro para produção de enxofre elementar (MATTHÍASDÓTTIR, 2006).

O cloreto férrico é uma proposta rentável de solução redox para obtenção de enxofre elementar, dentre outras possibilidades de soluções iônicas oxidantes (SAIKIA; KHOUND; BARUAH, 2014). O funcionamento dela consiste na redução do ferro em um primeiro momento, que permite a oxidação do enxofre, para em um segundo momento ser reoxidado pela ação de oxigênio puro ou atmosférico para retornar ao processo. A solução de cloreto férrico em estado sólido apresenta coloração vermelho-amarelada e é extremamente hidrofílica; em solução aquosa apresenta coloração amarelada, pH ácido e é usada para diversas finalidades industriais, como coagulante em tratamento de efluentes, catalisador em algumas sínteses orgânicas e na produção de placas de circuitos impressos (PCI) (QUIMICLOR, 2011; VAZ *et al.*, 2010).

O mecanismo de captura do enxofre ocorre por absorção química do sulfeto de hidrogênio provindo do *syngas*. O processo consiste em três etapas: absorção química do H_2S por contato entre fases líquida e gasosa, separação do enxofre elementar e do FeSO_4 por filtração ou hidrociclones e, por último, a regeneração parcial da solução de cloreto ferroso por contato com oxigênio atmosférico ou eletrólise da solução (MATTHÍASDÓTTIR, 2006). Para essa finalidade, normalmente são utilizadas duas colunas ou reatores contra correntes como são

mostrados na Figura 9, com um filtro na corrente de fundo da primeira coluna para retirada do enxofre sólido (HORIKAWA *et al.*, 2004).

Figura 9 – Processo experimental para retirada de H₂S e SO₄²⁻ de *syngas*



Fonte: Adaptada de Horikawa *et al.* (2004)

A primeira etapa pode acontecer através de uma coluna de pratos ou de recheio, que permita o contato entre as fases gasosa e líquida. O pH deve estar próximo de 1, para evitar a oxidação do íon Cl⁻ em Cl₂ que compete com a oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺ durante a regeneração. Na Equação 10 o sulfeto de hidrogênio é incorporado a fase aquosa, e a solução de FeCl₃ é reduzida a FeCl₂, mostrada na Equação 11, podendo ser oxidada e regenerada (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012). Além da absorção de H₂S, o ferro pode reagir em uma reação secundária com outros tipos enxofre, dentre eles o SO₄²⁻ é mais reativo podendo se ligar ao ferro havendo precipitação durante o processo como mostra a Equação 12. A regeneração pode ser dada pelo contato com oxigênio puro ou ar atmosférico (HORIKAWA *et al.*, 2004) mostrada na Equação 13, ou através de uma pilha eletrolítica (MATTHÍASDÓTTIR, 2006) indicada na Equação 14.

Tabela 5 – Reações químicas de absorção, oxidação e redução

	Reação Química	Equação
Transferência de massa	$\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	(10)
Absorção/Redução	$\text{H}_2\text{S}_{(aq)} + 2 \text{FeCl}_3_{(aq)} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(aq)} + 2 \text{FeCl}_2_{(aq)} + \text{S}^0_{(s)}$	(11)
Absorção de SO₄²⁻	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeSO}_4_{(s)}$	(12)
Oxidação	$\text{O}_2_{(aq)} + 4 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 4 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 4 \text{OH}^-_{(l)}$	(13)
Eletrólise	$2 \text{FeCl}_2_{(aq)} + 2 \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow 2 \text{FeCl}_3_{(aq)} + \text{H}_2_{(g)}$	(14)

Fonte: Adaptada de Matthíasdóttir (2006); Szarblewski (2012)

Segundo Matthíasdóttir (2006), são definidos alguns parâmetros para obter alta eficácia no processo: a temperatura de entrada do *syngas* deve estar entre 40 °C e 70 °C (segundo Ehsani (2006), não deve passar de 94 °C para não decompor a solução de FeCl₃); a pressão é atmosférica nas colunas de absorção e regeneração; a solução de FeCl₃ deve estar entre 70 °C a 75 °C, sendo esta também a temperatura de filtração do enxofre elementar; e, na coluna de regeneração, a temperatura deve estar na faixa de 50 °C, para facilitar a diluição do oxigênio para oxidação do Fe²⁺.

Estudos mostram a melhor concentração de FeCl₃, sendo em 15% da massa total da solução em água e, em outros estudos, propõem a adição de um agente quelante, normalmente ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), na proporção 1:1,06 de solução de cloreto férrico para o agente quelante. O agente quelante tem por finalidade proteger o ferro de reações indesejadas durante a reação, formando um complexo metálico (EHSANI, 2006; HORIKAWA *et al.*, 2004).

3.3 Análises qualitativas

3.3.1 Titulometria

As análises qualitativas para identificação de compostos sulfurados são várias: cromatografia, reação química, espectroscopia, etc. A reação química direta tem o benefício de um resultado rápido, barato e fácil de repetir. Dentre as reações que identificam sulfatos, a titulação com hidróxido de bário (Ba(OH)₂) apresenta resultados mais estáveis. A base é solubilizada em metanol (CH₃OH), previamente diluído em água, dada sua polaridade. Tendo como titulante a solução de Ba(OH)₂, a amostra de pH ácido é neutralizada. O vermelho de alizarina permite acompanhar a viragem, que ocorre na passagem do meio ácido para o meio básico, mudando da coloração alaranjada para roxo. A faixa de pH da atuação da alizarina está entre 5 e 7 (VOGUEL, 1981; HARRIS, 2003).

3.3.2 Espectroscopia FT-IR

Várias técnicas permitem obter informações dos materiais sobre a estrutura molecular, os níveis de energia e as ligações químicas, como: ressonância magnética nuclear, difração de elétrons, de nêutrons e de raios X, espectroscopia Raman e infravermelho, etc (SALA, 1995;

SOCRATES, 1994). A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, principalmente da mudança de níveis de energia de átomos ou moléculas. Essas diferenças (transições) são medidas em um espectro cuja a região depende do tipo de níveis de energia envolvidos: o movimento dos elétrons na molécula (eletrônico), as vibrações do núcleo (vibracional) e a rotação da molécula como um todo (rotacional) (NAKAMOTO, 1997). A espectroscopia Raman e o infravermelho analisam somente transições devido à energia vibracional. A radiação infravermelha foi descoberta por Herchel em 1800, mas somente em 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho.

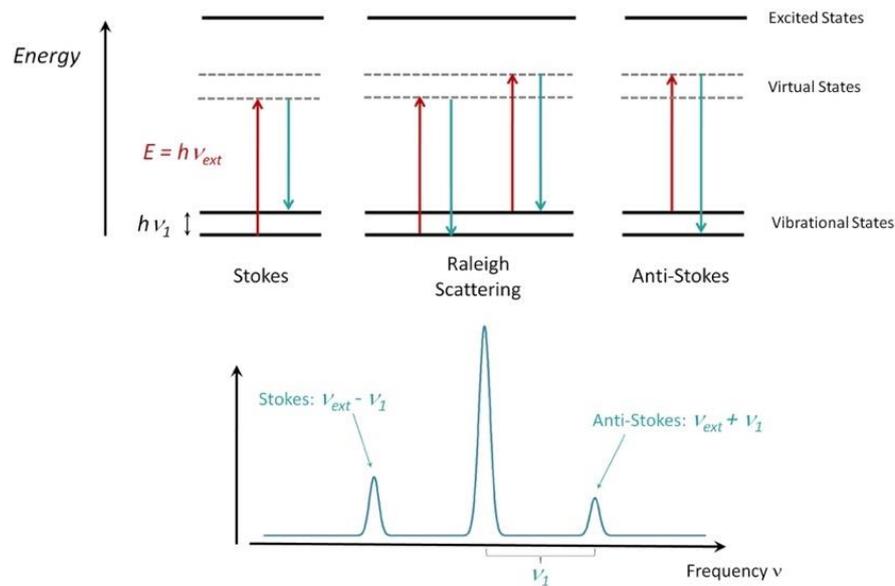
A espectroscopia no infravermelho (IR) ocorre pela detecção da vibração das moléculas ao incidir energia sobre a amostra, ou seja, excita-se a amostra com radiação IR através de um laser e capta-se a vibração da molécula. Essa vibração se deve à variação do momento de dipolo da molécula, que acontece quando a amostra recebe a energia com frequência, semelhante à energia presente na amostra. Quanto maior a mudança de dipolo, maior é a banda do espectro. Isso gera um espectro IR que mostra exatamente as vibrações dos componentes da amostra, como uma impressão digital única do composto (NAKAMOTO, 1997; SALA, 1995; SOCRATES, 1994).

As análises IR, no início de 1900, eram feitas por varredura, envolvendo grande dispêndio de tempo. Com o avanço da tecnologia, inseriu-se o uso dos instrumentos interferométricos com transformada de Fourier (FT), na década de 1960, sendo possível obter considerável região espectral de uma amostra de uma única vez, em um curto período de tempo (SALA, 1995).

3.3.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal, em 1923, e descoberto experimentalmente por Raman, em 1928. Logo, despertou interesse dos físicos que tentaram explicar seu mecanismo e, em 1940, começou a ser utilizado em análises de ligações químicas. Apesar de mostrar resultados semelhantes aos do IR, são dois processos fisicamente diferentes (NAKAMOTO, 1997; SALA, 1995). O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria, ele ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Diferente do espelhamento elástico, quando a luz espelhada tem a mesma frequência da luz incidente, no espelhamento inelástico da luz a frequência da luz espelhada é diferente, podendo ser maior ou menor do que a luz incidente, Stokes ou anti-Stokes (Figura 10).

Figura 10 – Mecanismo do espalhamento Raman



Fonte: Adaptada de Hightech Europe (2013)

As frequências da luz espalhada são características dos modos vibracionais do material e podem ocorrer vários modos de vibração no material que originam várias linhas Raman. Tradicionalmente, utiliza-se luz visível de comprimento de onda arbitrário para realização da espectroscopia, porém, com o avanço da tecnologia, pode-se utilizar comprimentos de onda na faixa do infravermelho. A diferença entre a frequência da radiação espalhada e da radiação incidente é que consiste no espalhamento Raman, cuja intensidade é $\sim 10^{-8}$ vezes menor que a intensidade da radiação incidente.

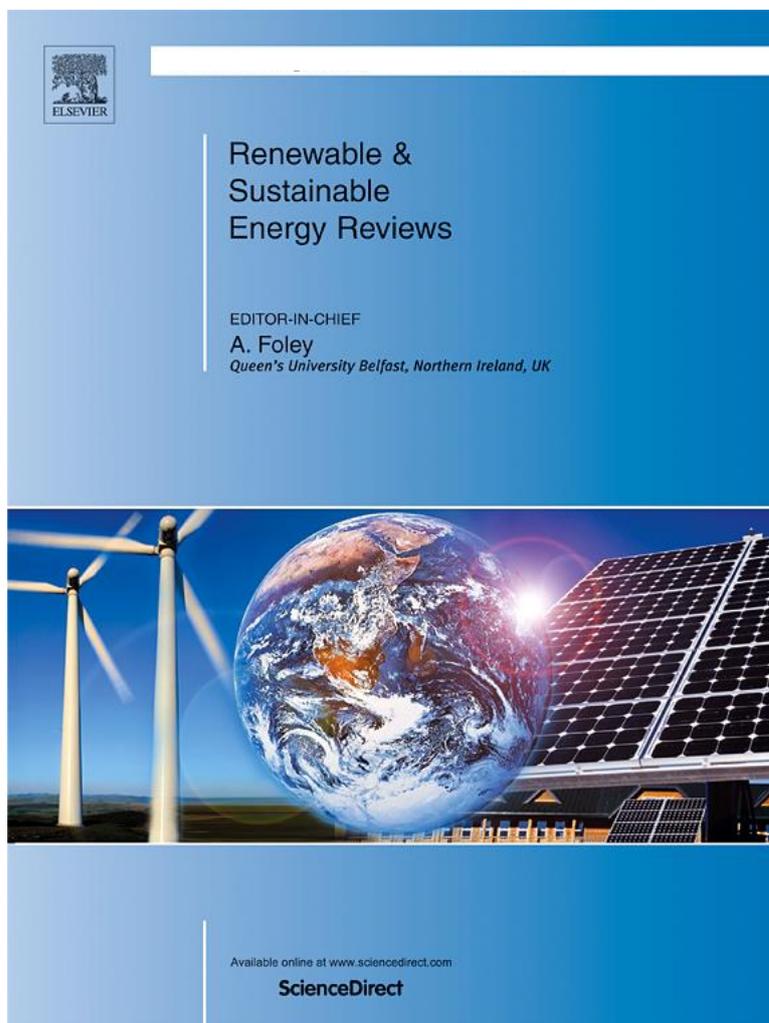
Esse método de espectroscopia foi pouco utilizado até os anos 60, pois haviam apenas modelos com comprimento de onda 435,8 nm, que não era útil para amostras fluorescentes e instáveis. A partir de 1960, foram desenvolvidas novas tecnologias com excitação por laser e comprimentos de onda até 1064 nm, já na região do IR (SALA, 1995). Uma das tecnologias que auxiliaram e promoveram a espectroscopia via Raman foi a microespectroscopia confocal que ofereceu a oportunidade de análises em escala microscópica de áreas menor que 1 μm de diâmetro. O equipamento conta com um laser que excita a amostra e capta o resultado através de um detector sensível. Através de lentes e espelhos, a microscopia confocal permitiu a capacidade de filtrar resultados referentes a um volume de amostra (NAKAMOTO, 1997).

4 ARTIGO

Os resultados obtidos neste trabalho foram escritos em forma de artigo, disponibilizado a seguir. O artigo retoma muitos conceitos abordados na revisão bibliográfica deste trabalho, para ambientar o leitor com o tema e explicar os fundamentos das conclusões obtidas. A metodologia está descrita de maneira sucinta, de modo a explicar o processamento e as análises realizadas. Os resultados obtidos foram comparados com a literatura de maneira a basear a discussão, gerando as conclusões finais do trabalho.

4.1 Artigo 1

Formatação do Artigo 1: Renewable & Sustainable Energy Reviews



ANÁLISE DA REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DO SYNGAS POR ABSORÇÃO QUÍMICA EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO

MASSANEIRO¹, J.; MUNIZ², A. R. C.; MOREIRA³, E. C.; LUCHESE⁴, M. M.

¹UNIPAMPA, jonasmassaneiro13@gmail.com

²UNIPAMPA, ana.muniz@unipampa.edu.br

³UNIPAMPA, eduardomoreira@unipampa.edu.br

⁴UNIPAMPA, marcia.lucchese@unipampa.edu.br

RESUMO – O carvão mineral brasileiro se mostra como uma grande oportunidade para geração de produtos químicos através do aproveitamento do carbono na carboquímica. A gaseificação é uma tecnologia que permite mudar esse cenário, pois consiste na conversão termoquímica de material orgânico em combustível gasoso, também chamado *syngas*, matéria-prima para indústria carboquímica. Essa conversão consiste na queima parcial do carvão, que libera alguns poluentes, dentre os quais, compostos sulfurados responsáveis por contaminar o meio ambiente e ocasionar problemas respiratórios. O objetivo deste trabalho consistiu na dessulfurização do *syngas*, removendo especialmente sulfeto de hidrogênio (H₂S) e sulfato (SO₄²⁻). Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC), onde foi gerado *syngas* por meio da hidrogaseificação do carvão mineral da jazida de Candiota-RS, e a análise dos produtos foi realizada no Laboratório de Espectroscopia da UNIPAMPA, *campus* Bagé. O gás produzido foi submetido *in situ* ao processo de absorção química por solução redox de cloreto férrico (FeCl₃), com formação de duas fases, sólida e líquida. Durante a reação houve precipitação de sólidos na solução, em virtude da reação do Fe³⁺ com os compostos sulfurados. Foi realizada a análise de titulação de precipitação com as amostras líquidas, focada na identificação qualitativa de SO₄²⁻, usando hidróxido de bário (Ba(OH)₂) como titulante e vermelho de alizarina como indicador. Houve resultado positivo da presença de SO₄²⁻, através da mudança de coloração da solução. Foi realizada a análise de espectroscopia Raman e FT-IR das amostras líquidas e sólidas. O espectro Raman das amostras líquidas apontou picos de SO₄²⁻ na faixa de 980 cm⁻¹ até 1200 cm⁻¹. A análise de espectroscopia FT-IR indicou, nas amostras sólidas, picos em 625 cm⁻¹ e 1271 cm⁻¹, com a presença também de BaSO₄ e FeSO₄ respectivamente. O processo se mostrou qualitativamente eficaz para remoção de SO₄²⁻, porém não de H₂S, ficando para estudos futuros a quantificação.

Palavras-chave: Carvão mineral. Hidrogaseificação. Titulometria. FT-Raman. FT-IR.

ABSTRACT – Brazilian coal appears to be a great opportunity for the generation of chemical products through the use of carbon in the carbochemistry. Gasification is a technology that allows changing this scenario, since it consists of the conversion of organic material into gaseous fuel, also called *syngas*, a raw material for the carbochemical industry. This conversion consists of the partial burning of coal, which releases some pollutants, including sulfur compounds responsible for contaminating the environment and causing respiratory problems. The objective of this work was the desulfurization of *syngas*, specially removing hydrogen sulfide (H₂S) and sulfate (SO₄²⁻). The experiments were developed in the Laboratory of Energy and Carbochemistry (LEC), where *syngas* was generated through the hydrogenation of the coal from the Candiota-RS deposit, and the analysis of the products was performed at the UNIPAMPA Spectroscopy Laboratory, *campus* Bagé. The gas produced was subjected *in situ* to the chemical absorption process by the ferric chloride (FeCl₃) redox solution, with a solid and liquid two-phase formation. During the reaction there was precipitation of solids in the solution, due to the reaction of Fe³⁺ with the sulfur compounds. The precipitation titration analysis was performed with the liquid samples, focused on the qualitative identification of SO₄²⁻, using barium hydroxide (Ba(OH)₂) as titrant and alizarin red as indicator. There was a positive result of the presence of SO₄²⁻, through the color change of the solution. Raman

spectroscopy and FT-IR analysis of liquid and solid samples were performed. The Raman spectrum of the liquid samples showed peaks of SO_4^{2-} in the range of 980 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} . FT-IR spectroscopy analysis indicated, on solid samples, peaks at 625 cm^{-1} and 1271 cm^{-1} , with the presence of BaSO_4 and FeSO_4 , respectively. The process was qualitatively efficient for the removal of SO_4^{2-} , but not for H_2S , and for future studies the quantification.

Keywords: Coal. Hydrogasification. Titration. FT-Raman. FT-IR.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente várias pesquisas giram em torno da busca por fontes alternativas de matérias-primas para geração de energia. Tendências mundiais como a diminuição de emissões de carbono, química verde e energia renovável ditam as novas tecnologias, que devem se ajustar para serem bem recebidas pela sociedade (MOLINO *et al.*, 2018; ZHANG; HU; CHEN, 2017). Uma das possibilidades que tem crescido e se mostrado atraente na indústria é a gaseificação, pois reduz as emissões de carbono ao reaproveitar o gás gerado (*syngas*) para uso industrial, quando comparado a simples queima do carvão para produção de energia elétrica. Desse modo, o carvão mineral tem se mostrado como uma grande oportunidade no cenário sul-brasileiro, pois as grandes reservas e a concomitante baixa qualidade desse carvão incitaram a busca por tecnologias promissoras para explorar seu potencial líquido (CERONE; ZIMBARDI, 2018; DUNHAM *et al.*, 2003; RAMOS *et al.*, 2011). A baixa qualidade se deve ao alto *grade* do carvão, pelo fato da presença de grande quantidade de cinzas em sua composição química. A maior jazida nacional encontra-se na região do Pampa gaúcho (Figura 1), sendo o carvão mineral estudado neste trabalho.

Figura 1 – Jazida de carvão mineral localizada em Candiota-RS



Fonte: Autor (2018)

A gaseificação em si consiste em uma série de reações sucessivas para obtenção de *syngas*, nas quais as espécies químicas que reagem são carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água (ou vapor de água) e metano (COLLAZZO, 2013). Essas reações estão na Tabela 1:

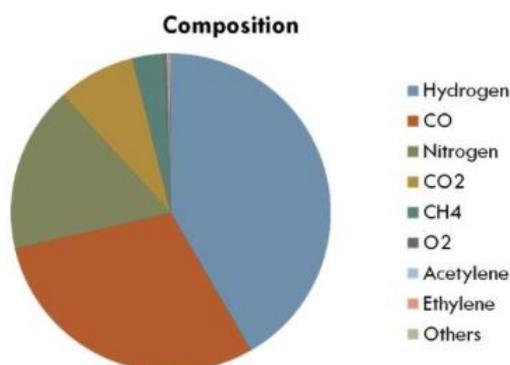
Tabela 1 – Reações químicas de gaseificação

Reação	Entalpia	Equação
Oxidação / Combustão		
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	- 111 MJ/kmol	(1)
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	- 283 MJ/kmol	(2)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 394 MJ/kmol	(3)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	- 242 MJ/kmol	(4)
Boudouard		
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+ 172 MJ/kmol	(5)
Carbono-água		
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+ 131 MJ/kmol	(6)
Deslocamento gás-água (WGS)		
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	- 41 MJ/kmol	(7)

Fonte: Adaptada de Higman; Burgt (2008); Basu (2010)

As reações de oxidação demonstram que 72% do valor energético do carbono puro é conservado no gás de síntese ou *syngas*. As reações (1), (5), (6) e (7) descrevem formas de se gaseificar material contendo carbono, enquanto as demais reações representam etapas do mesmo processo. Na etapa (6), são produzidos os principais compostos do *syngas* (CO e H₂), através da reação endotérmica, na qual o carbono é oxidado e o hidrogênio reduzido. A água é adicionada na gaseificação na forma de vapor de água ou já estando presente na forma de umidade no carvão. A gaseificação com vapor de água depende do equilíbrio entre as reações de oxidação parcial (1) e carbono-água (6) (COLLAZZO, 2013; HIGMAN; BURGT, 2008).

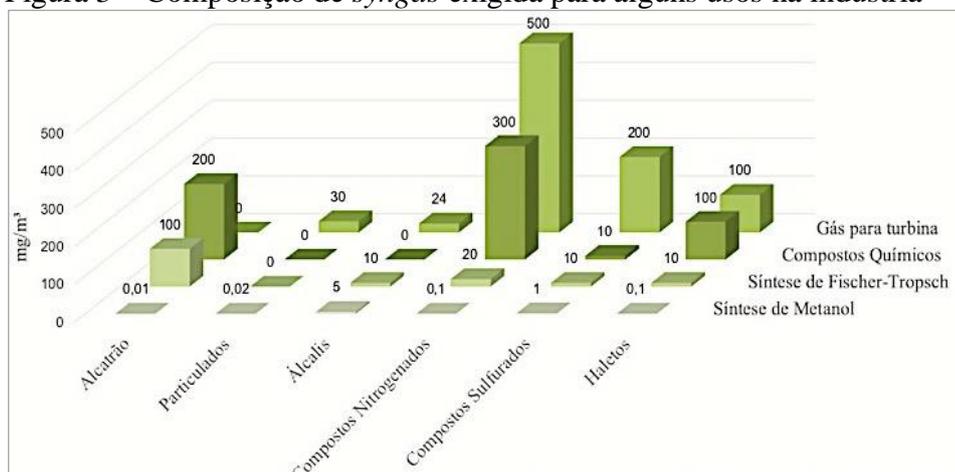
O termo *Syngas* provém do inglês cuja etimologia é formada pela junção das palavras *synthetic gas* (BASU, 2010). Em português, optou-se pelo termo gás de síntese que abrange o conceito de uma miscelânea combustível de gases, obtida a partir de uma matéria-prima orgânica rica em carbono pelo processo de gaseificação (KOSTÚR; LACIAK; DURDAN, 2018). A composição do *syngas* é basicamente: monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e metano. Dependendo da matéria-prima utilizada, pode conter contaminantes como enxofre, haletos, oxigênio, vapor de água, nitrogênio e particulados (SIKARWAR *et al.*, 2017, p. 192). A composição generalizada do *syngas* industrial é mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Composição típica do *syngas*

Fonte: Kaveish Bioenergy (2015)

Vários estudos estão sendo desenvolvidos para comparar a eficácia entre as matérias-primas. As que mais se destacam pela produção de energia limpa são o carvão mineral (BASU, 2010; COLLAZZO, 2013; HOFFMANN, 2010), a madeira (MOTTA *et al.*, 2018) e a biomassa (CERONE; ZIMBARDI, 2018; MEHRPOOYA; KHALILI; SHARIFZADEH, 2018). O *syngas* possui atualmente diversos usos na indústria, sendo os principais a produção de energia elétrica, a síntese de compostos químicos e a produção de combustível líquido pelas tecnologias *gas-to-liquid* ou GTL (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL, 2010). Hoje em dia, a gaseificação tem por finalidade majoritária a produção de matéria-prima para a indústria química e, em segundo lugar, a produção de energia elétrica (BASU, 2010). Uma das principais dificuldades na conversão energética e química do *syngas* está na retirada dos contaminantes provenientes da matéria-prima. Os mais comuns são o alcatrão, particulados, álcalis, compostos nitrogenados (NH_3 , HCN), compostos sulfurados (H_2S , SO_x) e haletos (Cl). A presença deles podem gerar problemas de corrosão na tubulação, desativação de catalisadores e impropriedade do *syngas* para produzir combustíveis sintéticos. Na Figura 3 são mostradas as exigências de limpeza para alguns usos industriais (MOLINO *et al.*, 2018; SIKARWAR *et al.*, 2017).

Figura 3 – Composição de *syngas* exigida para alguns usos na indústria



Fonte: Adaptada de Sikawar *et al.* (2017); Molino *et al.* (2018)

Dentre os compostos nocivos que se formam durante a gaseificação, destacam-se H_2S , SO_x , COS , NH_3 , HCN , NO_x , CH_4 , CO e CO_2 . O lançamento de compostos sulfurados na atmosfera tem consequências desastrosas, pois são oxidados na sua forma de óxido de enxofre e, em contato com água, precipitam-se como ácido sulfúrico, causando a chuva ácida ou permanecem na atmosfera aumentando o efeito estufa e causando doenças respiratórias em grandes centros industriais. Os compostos nitrogenados causam contaminação de reservas hídricas e regiões agrícolas. O dióxido de carbono, o metano e o monóxido de carbono, quando lançados no ambiente, além de causar doenças respiratórias na população também são responsáveis pelo efeito estufa e pelo efeito de inversão térmica (HORIKAWA *et al.*, 2004; MOLINO *et al.*, 2018; RANI *et al.*, 2017; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

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 (EHSANI, 2006; XIA; XIE, 2017). No carvão mineral, existem traços de enxofre que se formam pela decomposição de matéria orgânica ou pela presença de vulcões nas proximidades. Estudos mostram que a quantidade de enxofre total pode variar de 0,5% a 5% de massa no carvão. As principais formas de enxofre no carvão são o mineral de sulfeto (FeS_2), o enxofre orgânico ($\text{C}_x\text{H}_y\text{S}$) e o mineral de sulfato (FeSO_4 e CaSO_4). A forma pirítica é predominante no carvão mineral, mas existem outros minerais sulfurados como são mostrados

no Quadro 1. Existe também a presença de enxofre elementar na forma cristalina nas jazidas de carvão mineral, em reduzidas quantidades (CHOU, 2012).

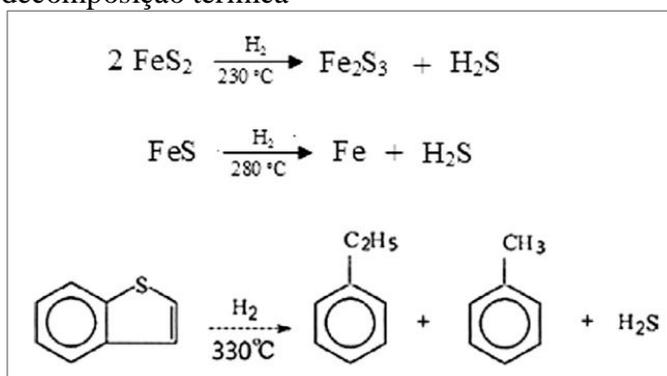
Quadro 1 – Tipos de compostos sulfurados no carvão mineral

Tipos de enxofre	Ocorrência comuns no carvão mineral
Minerais de sulfeto	Pirita (FeS_2), marcassita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(x-1)}\text{S}_x$), esfalerita ou blenda (ZnS), galena (PbS) e calcopirita (CuFeS_2). Em alguns casos raros, também getchellita (AsSbS_3) e alabandite (MnS).
Minerais de sulfato	Gesso (CaSO_4), barita (BaSO_4), szomolnokita (FeSO_4), melanterita (FeSO_4), coquimbite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), roemerita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), jarosita ($(\text{Na}, \text{K}) \cdot \text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_6$), halotrichita ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4$).
Compostos orgânicos	Tióis (C_xSH), sulfetos ($\text{C}_x\text{H}_x\text{S}$) e dissulfetos ($\text{C}_x\text{H}_x\text{S}_2$), e tiofenos ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$).

Fonte: Adaptado de Chou (2012)

Com o processo de gaseificação do carvão, a decomposição térmica desses minerais gera uma grande emissão de gases sulfurados tóxicos. O mais perigoso é o gás sulfídrico ou o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é um gás incolor de cheiro desagradável que confere o característico odor de “ovo podre” à corrente gasosa do processo de gaseificação, em que altas concentrações desse composto geram danos ao meio ambiente e podem levar um homem adulto a óbito em poucos minutos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1985). O enxofre reage com o ferro do citocromo e da hemoglobina asfixiando a vítima em pouco tempo (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012). A formação do H_2S , durante a gaseificação, dá-se predominantemente a partir da pirita e dos tiofenos pela decomposição através do H_2 em temperaturas relativamente baixas, como é mostrada na Figura 4 (KULAKOVA *et al.*, 2016).

Figura 4 – Possíveis reações do enxofre durante a decomposição térmica



Fonte: Kulakova *et al.* (2016)

Outro composto sulfurado de grande perigo ambiental é o sulfato, liberado por decomposição de rochas sulfáticas e por reação do H_2S com vapor de água. A presença dele na atmosfera causa a acidificação do ambiente, reduzindo o diâmetro das gotas que espelham mais intensamente os raios solares causando o efeito estufa. A acidificação é removida pelas chuvas, causando também contaminação do solo e desgaste de construções pela chuva ácida. A presença de SO_4^{2-} também é relacionada a problemas respiratórios em grandes centros urbanos, ocasionando o aumento de câncer de pulmão nos seres vivos (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

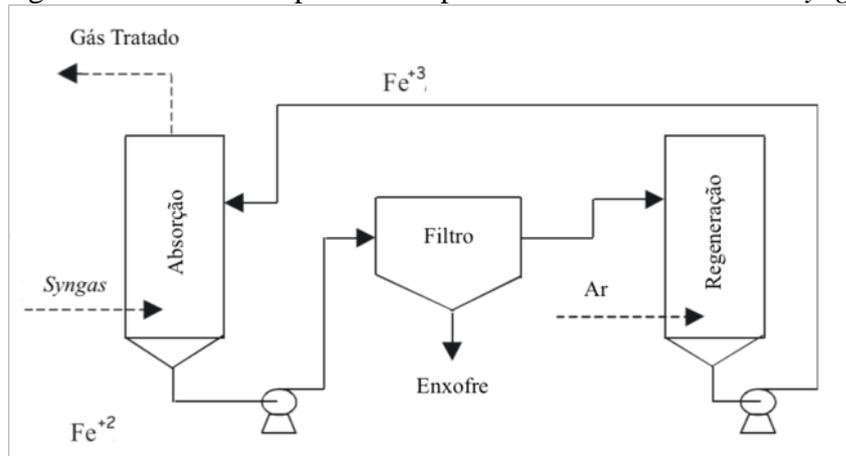
Muitos estudos e tecnologias foram criadas para remoção das três formas de enxofre presentes no *syngas*. Os métodos se baseiam em princípios físicos, químicos e biológicos. Os métodos físicos englobam adsorção, lavagem com água, membranas e separação criogênicas.

Os métodos químicos agrupam a absorção, oxidação térmica e oxidação catalítica. E, por último, os métodos biológicos abrangem biofiltros, biolavadores e tratamento com lodo ativado (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012). Nesse cenário, a busca por opções econômicas para remoção de contaminantes sulfurados tem incentivado a pesquisa, não só de novas tecnologias de purificação, mas também de otimização de processos antigos. Aqui se encaixam as pesquisas em torno do ferro como elemento reativo para remoção de enxofre. Além de ser economicamente viável e abundante como matéria-prima, o ferro apresenta alta reatividade e grande eficácia comprovada (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SAIKIA; KHOOND; BARUAH, 2014).

As soluções químicas analisadas na literatura para a absorção do H_2S por Fe^{3+} são soluções ácidas, com pH em torno de 1 para facilitar a reação. Os sais utilizados para composição da solução são de cloro ou de bromo. O método com cloreto férrico foi proposto pela primeira vez em 1991, por um grupo de cientistas japoneses. Ele foi aplicado na purificação de correntes gasosas de diversas naturezas, como gaseificação de carvão mineral e biomassa, produção de energia a partir de gêiseres na Islândia e em estações de tratamento de efluentes (EHSANI, 2006; GENDEL; LEVI; LAHAV, 2009; HORIKAWA *et al.*, 2004; MATTHÍASDÓTTIR, 2006; XIA; XIE, 2017). O fundamento do método consiste na redução do ferro em um primeiro momento, permitindo a oxidação do enxofre, para em um segundo momento ser reoxidado pela ação de oxigênio atmosférico ou puro para retornar ao processo.

O mecanismo de captura do enxofre ocorre por absorção química do sulfeto de hidrogênio provindo do *syngas*. O processo consiste em três etapas: absorção química do H_2S por contato entre fases líquida e gasosa, separação do enxofre elementar e do $FeSO_4$ por filtração ou hidrociclones e, por último, a regeneração parcial da solução de cloreto ferroso por contato com oxigênio atmosférico ou eletrólise da solução (MATTHÍASDÓTTIR, 2006). Para essa finalidade, normalmente são utilizadas duas colunas ou reatores contra correntes como são mostrados na Figura 5, com um filtro na corrente de fundo da primeira coluna para retirada do enxofre sólido (HORIKAWA *et al.*, 2004).

Figura 5 – Processo experimental para retirada de enxofre de *syngas*



Fonte: Adaptada de Horikawa *et al.* (2004)

A primeira etapa pode acontecer através de uma coluna de pratos ou de recheio, que permita o contato entre as fases gasosa e líquida. O pH deve estar próximo de 1, para evitar a oxidação do íon Cl^- em Cl_2 que compete com a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} durante a regeneração. Na Equação 8, o sulfeto de hidrogênio é incorporado à fase aquosa, e a solução de $FeCl_3$ é reduzida a $FeCl_2$, mostrada na Equação 9, podendo ser oxidada e regenerada (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012). Além da absorção de H_2S , o ferro pode reagir em uma reação secundária com outros tipos de enxofre. Dentre eles, o SO_4^{2-} é o mais

reativo, podendo se ligar ao ferro havendo precipitação durante o processo como mostra a Equação 10. A regeneração pode ser dada pelo contato com oxigênio puro ou ar atmosférico (HORIKAWA *et al.*, 2004), mostrada na Equação 11, ou através de uma pilha eletrolítica (MATTHÍASDÓTTIR, 2006), indicada na Equação 12.

Tabela 2 – Reações químicas de absorção, oxidação e redução

	Reação	Equação
Transferência de massa	$H_2S_{(g)} \rightarrow H_2S_{(aq)}$	(8)
Absorção/Redução	$H_2S_{(aq)} + 2 FeCl_3_{(aq)} \rightarrow 2 HCl_{2(aq)} + 2 FeCl_2_{(aq)} + S^0_{(s)}$	(9)
Absorção de SO_4^{2-}	$SO_4^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow FeSO_4_{(s)}$	(10)
Oxidação	$O_{2(aq)} + 4 Fe^{2+}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)} \rightarrow 4 Fe^{3+}_{(aq)} + 4 OH^-_{(l)}$	(11)
Eletrólise	$2 FeCl_2_{(aq)} + 2 HCl_{(aq)} \rightarrow 2 FeCl_3_{(aq)} + H_{2(g)}$	(12)

Fonte: Adaptada de Matthíasdóttir (2006); Szarblewski (2012)

Segundo Matthíasdóttir (2006), são definidos alguns parâmetros para obter alta eficácia no processo: a temperatura de entrada do *syngas* deve estar entre 40 °C e 70 °C (segundo Ehsani (2006), não deve passar de 94 °C para não decompor a solução de $FeCl_3$); a pressão é atmosférica nas colunas de absorção e regeneração; a solução de $FeCl_3$ deve estar entre 70 °C a 75 °C, sendo esta também a temperatura de filtração do enxofre elementar; e, na coluna de regeneração, a temperatura deve estar na faixa de 50 °C para facilitar a diluição do oxigênio para oxidação do Fe^{2+} . Estudos mostram a melhor concentração de $FeCl_3$, sendo em 15% da massa total da solução em água e, em outros estudos propõem a adição de um agente quelante, normalmente ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), na proporção 1:1,06 de solução de cloreto férrico para o agente quelante. O agente quelante tem por finalidade proteger o ferro de reações indesejadas durante a reação, formando um complexo metálico (EHSANI, 2006; HORIKAWA *et al.*, 2004).

As análises qualitativas para identificação de compostos sulfurados são várias: cromatografia, reação química, espectroscopia, absorção atômica, etc. A reação química direta tem o benefício de um resultado rápido, barato e fácil de repetir. Dentre as reações que identificam sulfatos, a titulação com hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) apresenta resultados mais estáveis. A base é solubilizada em metanol (CH_3OH), previamente diluído em água, dada sua polaridade. Tendo como titulante a solução de $Ba(OH)_2$, a amostra de pH ácido é neutralizada. O vermelho de alizarina permite acompanhar a viragem, que ocorre na passagem do meio ácido para o meio básico, mudando da coloração alaranjada para roxo. A faixa de pH da atuação da alizarina está entre 5 e 7 (VOGUEL, 1981; HARRIS, 2003).

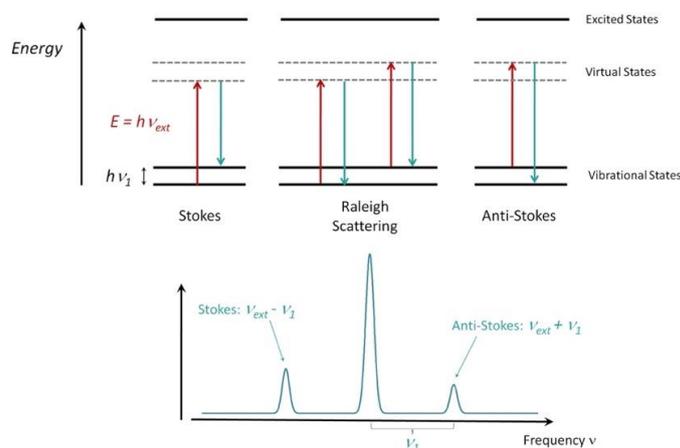
Várias técnicas permitem obter informações dos materiais sobre a estrutura molecular, os níveis de energia e as ligações químicas, como: ressonância magnética nuclear, difração de elétrons, de nêutrons e de raios X, espectroscopia Raman e infravermelho, etc (SALA, 1995; SOCRATES, 1994). A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, principalmente da mudança de níveis de energia de átomos ou moléculas. Essas diferenças (transições) são medidas em um espectro cuja a região depende do tipo de níveis de energia envolvidos: o movimento dos elétrons na molécula (eletrônico), as vibrações do núcleo (vibracional) e a rotação da molécula como um todo (rotacional) (NAKAMOTO, 1997). A espectroscopia Raman e o infravermelho analisam somente transições devido à energia vibracional. A radiação infravermelha foi descoberta por Herchel em 1800, mas somente em 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho.

A espectroscopia no infravermelho (IR) ocorre pela detecção da vibração das moléculas ao incidir energia sobre a amostra, ou seja, excita-se a amostra com radiação IR através de um

laser e capta-se a vibração da molécula. Essa vibração se deve à variação do momento de dipolo da molécula, que acontece quando a amostra recebe a energia com frequência, semelhante à energia presente na amostra. Quanto maior a mudança de dipolo, maior é a banda do espectro. Isso gera um espectro IR que mostra exatamente as vibrações dos componentes da amostra, como uma impressão digital única do composto (NAKAMOTO, 1997; SALA, 1995; SOCRATES, 1994). As análises IR, no início de 1900, eram feitas por varredura, envolvendo grande dispêndio de tempo. Com o avanço da tecnologia, inseriu-se o uso dos instrumentos interferométricos com transformada de Fourier (FT), na década de 1960, sendo possível obter considerável região espectral de uma amostra de uma única vez, em um curto período de tempo (SALA, 1995).

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal, em 1923, e descoberto experimentalmente por Raman, em 1928. Logo, despertou interesse dos físicos que tentaram explicar seu mecanismo e, em 1940, começou a ser utilizado em análises de ligações químicas. Apesar de mostrar resultados semelhantes aos do IR, são dois processos fisicamente diferentes (NAKAMOTO, 1997; SALA, 1995). O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria, ele ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Diferente do espelhamento elástico, quando a luz espelhada tem a mesma frequência da luz incidente, no espelhamento inelástico da luz a frequência da luz espelhada é diferente, podendo ser maior ou menor do que a luz incidente, Stokes ou anti-Stokes (Figura 6).

Figura 6 – Mecanismo do espalhamento Raman



Fonte: Adaptada de Hightech Europe (2013)

As frequências da luz espalhada são características dos modos vibracionais do material e podem ocorrer vários modos de vibração no material que originam várias linhas Raman. Tradicionalmente, utiliza-se luz visível de comprimento de onda arbitrário para realização da espectroscopia, porém, com o avanço da tecnologia, pode-se utilizar comprimentos de onda na faixa do infravermelho. A diferença entre a frequência da radiação espalhada e da radiação incidente é que consiste no espalhamento Raman, cuja intensidade é $\sim 10^{-8}$ vezes menor que a intensidade da radiação incidente. Esse método de espectroscopia foi pouco utilizado até os anos 60, pois haviam apenas modelos com comprimento de onda 435,8 nm, que não era útil para amostras fluorescentes e instáveis. A partir de 1960, foram desenvolvidas novas tecnologias com excitação por laser e comprimentos de onda até 1064 nm, já na região do IR (SALA, 1995). Uma das tecnologias que auxiliaram e promoveram a espectroscopia via Raman foi a microespectroscopia confocal que ofereceu a oportunidade de análises em escala microscópica de áreas menor que 1 μm de diâmetro. O equipamento conta com um laser que excita a amostra e capta o resultado através de um detector sensível. Através de lentes e

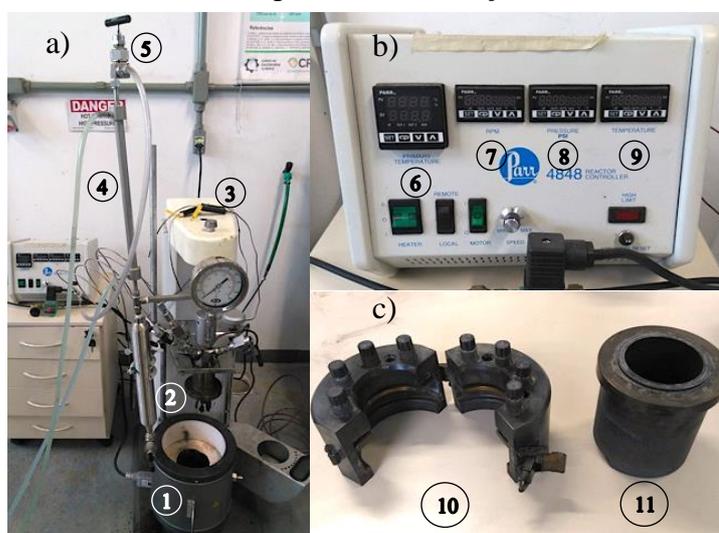
espelhos, a microscopia confocal permitiu a capacidade de filtrar resultados referentes a um volume de amostra (NAKAMOTO, 1997).

O presente trabalho teve por objetivo geral dessulfurizar a corrente de *syngas* obtida por hidrogaseificação de carvão mineral, através de reações químicas de absorção em solução de cloreto férrico, tornando-se uma tecnologia mais limpa. Por objetivo específico, tem a proposta de adaptações viáveis na hidrogaseificação do carvão mineral para gerar compostos sulfurados gasosos; a proposta de um processo de remoção de compostos sulfurados utilizando reação química homogênea de absorção em solução redox de cloreto férrico e a retenção de enxofre nas fases líquidas e sólidas; e, por último, a análise de eficácia qualitativa da dessulfurização por titulometria, espectroscopia Raman e espectroscopia FT-IR.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O *syngas* foi obtido pela hidrogaseificação do carvão mineral provindo da jazida de Candiota-RS, doado pela companhia de mineração CRM. A hidrogaseificação foi realizada num reator de alta pressão e temperatura de aço inox, capacidade de 250 mL, operando em batelada, com controle de temperatura e indicadores de pressão e agitação, marca Parr, conforme Figura 7, adquirido com recursos da SDECT.

Figura 7 – Reator Parr de alta pressão e temperatura: a) sistema reacional; b) controlador de temperatura, ajuste de rotação do agitador e indicador de pressão; e c) braçadeira e vaso reator



Fonte: Autor (2019)

O sistema reacional (a) consiste em um forno de aquecimento (1) cuja a temperatura é regulada pelo controlador (b) e ajustado para um *set point* de segurança de 1200 °C (9). A agitação é promovida por 4 pás curvas (2), e a temperatura é monitorada por dois termopares ajustados na parede e no topo do reator (3). O gás é resfriado com água à 15 °C no condensador (4) e é coletado através de uma válvula (5) para ser borbulhado na solução redox. A temperatura do leito (6), a agitação (7) e a pressão (8) do leito são ajustados pelo controlador, delimitados valores máximos de segurança. O vaso reacional (c) possui capacidade de 250 mL (11), selado com graxa de silicone e gaxeta de amianto, e parafusado com uma braçadeira de aço (10).

As condições de operação foram baseadas em trabalhos de hidrogaseificação realizados no Laboratório de Energia e Carboquímica (RIBEIRO, 2017), levando em consideração a

decomposição térmica dos compostos sulfurados. Os parâmetros definidos foram: temperatura do leito em 500 °C, dado que a degradação da pirita ocorre em temperaturas acima de 280 °C, alimentação do reator com 150 g de carvão pulverizado e 100 mL de água que atuou como agente gaseificante, sem pressão adicional e agitação de 260 rpm. Ao atingir 200 °C no leito, aliviou-se totalmente a pressão interna de 100 psig até a pressão atmosférica, com o intuito de remover o vapor de água e evitar reações secundárias. A coleta de gás iniciou-se na temperatura de 300 °C e 200 psig, por borbulhamento em solução de cloreto férrico. O tempo total de hidrogaseificação foi de 5 horas.

A concentração da solução foi definida em base a trabalhos anteriores de remoção de compostos sulfurados, realizados no Laboratório de Energia e Carboquímica (NASCIMENTO, 2017). Definiram-se duas amostras, com concentração de 0,01 M e pH 1 para ambas e 0,005 M de EDTA como agente quelante para a segunda amostra. As amostras foram pré-aquecidas à 70 °C e mantidas durante todo o processo nessa temperatura (EHSANI, 2006; MATTHÍASDÓTTIR, 2006). O borbulhamento do gás, de forma a promover a interface gás-líquido, foi realizado durante 40 minutos para cada uma das duas amostras.

Realizou-se a titulação das duas amostras para identificação da formação de sulfato de ferro. A primeira amostra foi centrifugada e filtrada, pois houve separação de fases durante a coleta, como era esperado, e guardou-se o sólido (amostra 1) para as posteriores análises de espectroscopia. A fase líquida das duas amostras (amostras 2 e 4) foi titulada com hidróxido de bário a 0,1 M diluído em metanol a 50%, tendo como indicador vermelho de Alizarina (amostras 3 e 5). O ponto de viragem foi definido como precipitação com a variação de coloração, por causa da formação de um precipitado de sulfato de bário insolúvel na solução e de cor roxa (VOGUEL, 1981; HARRIS, 2003). Uma quantidade adicional de hidróxido de bário gerou um precipitado na segunda amostra, que também foi centrifugada e filtrada para posterior análise (amostras 6 e 7). Com a titulação das amostras líquidas, foi analisada qualitativamente a presença de sulfatos. A relação das amostras obtidas para análise espectroscópica está no Quadro 2:

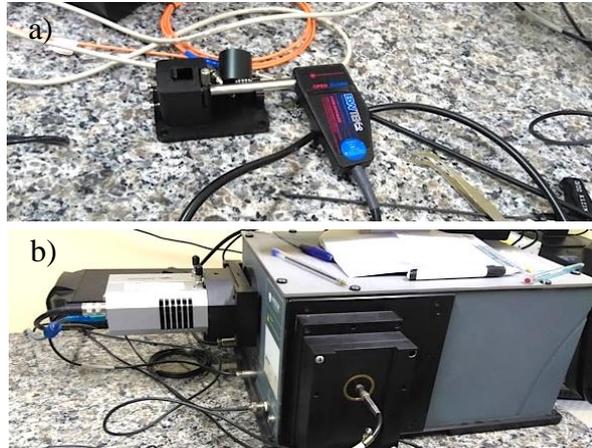
Quadro 2 – Nomenclatura das amostras obtidas a partir do *syngas*

Amostras	Processamento realizado	EDTA
1	Sólido precipitado durante a coleta do <i>syngas</i>	Sem EDTA
2	Líquido resultante da coleta de <i>syngas</i>	Sem EDTA
3	Líquido resultante da titulação com Ba(OH) ₂	Sem EDTA
4	Líquido resultante da coleta de <i>syngas</i>	Com EDTA
5	Líquido resultante da titulação com Ba(OH) ₂	Com EDTA
6	Líquido resultante da titulação com adicional de Ba(OH) ₂	Com EDTA
7	Sólido precipitado após a titulação com adicional de Ba(OH) ₂	Com EDTA

Fonte: Autor (2019)

Posteriormente foram realizadas as análises espectroscópicas via Raman e FT-IR. Para a análise Raman, foram utilizados três espectrômetros com comprimentos de onda do laser: 532 nm, 785 nm e 1064 nm, respectivamente. Para o comprimento de onda de 532 nm, utilizou-se um espectrômetro Raman composto por um monocromador Andor Shamrock 303i e um sistema de micro-posicionamento BWTEK, marca Raman Probe (Figura 8). Um dispositivo de depleção profunda iluminado por uma carga termo-eletricamente refrigerada foi usada para detecção de sinal, permitindo uma corrente escura insignificante. Operou-se com 100% de potência do laser (150 mW), com um tempo de aquisição de 4 *steps* de 60 segundos, *slit* ou abertura de luz de 100 µm, e grade de refração de 1200 linhas por mm. Nesse equipamento foram analisadas as amostras líquidas 2, 3, 4, 5 e 6.

Figura 8 – Espectrômetro BWTEK 532 nm utilizado: a) ponteira BWTEK e b) detector Andor



Fonte: Autor (2019)

Para o comprimento de onda de 785 nm, utilizou-se um micro Raman Confocal da marca BWTEK Voyage (Figura 9), operando com 100% de potência do laser (<15 mW), a temperatura ambiente, com o tempo de aquisição de aproximadamente 30 segundos, e grade refração de 2500 linhas por mm. Foram analisadas as amostras sólidas 1 e 7 nesse equipamento.

Figura 9 – Micro Raman confocal BWTEK 785 nm utilizado



Fonte: Autor (2019)

Entre os equipamentos usados para caracterizar as amostras, utilizou-se o FT-Raman da marca BRUKER. O sistema utiliza um laser de diodo bombeado (*Diode Pumped Solid State – DPSS*) por um Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm e detector de germânio (Ge) resfriado por nitrogênio líquido. O software usado para aquisição dos espectros é OPUS disponibilizado pela BRUKER. A característica do FT-Raman é que o sistema possui, no lugar de redes de difração, espelhos refletivos que conduzem o sinal da amostra ao detector (Figura 10). A configuração desse espectrômetro permite a detecção de espectros Raman, na faixa

espectral de 50-3600 cm^{-1} (deslocamento de Stokes), equipado com um divisor de feixe e interferômetro que proporciona alta sensibilidade e estabilidade sem atrito. O detector de germânio, por sua vez, é resfriado com nitrogênio líquido e a ótica usada na máquina oferece detecção de sinal ultrabaixo com ruído mínimo, garantindo excelente sensibilidade. Foram analisadas todas as amostras nesse equipamento. Os parâmetros de operação para as amostras líquidas foram potência do laser de 400 mW e resolução de 4 cm^{-1} . Para as amostras sólidas, potência do laser de 50 mW e resolução de 2 cm^{-1} .

Figura 10 – Espectrômetro Bruker FT-Raman 1064 nm utilizado



Fonte: Autor (2019)

A espectroscopia FT-IR foi realizada no espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, em modo transmissão (pastilha de KBr), mostrado na Figura 11. Foram analisadas nele as amostras sólidas 1 e 7. A aquisição foi realizada a temperatura ambiente com 45 *scans* e 1,0 cm^{-1} de resolução. A configuração desse espectrômetro permite a detecção de infravermelho na faixa espectral de 150 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Figura 11 –Espectrômetro FT-IR Prestige-21 utilizado

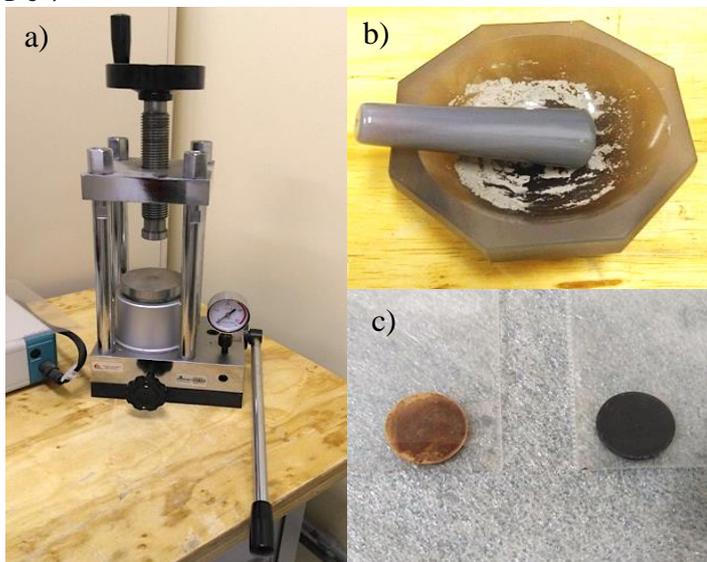


Fonte: Autor (2019)

Analisaram-se as amostras sólidas 1 e 7 na forma de pastilhas como mostra a Figura 12. As pastilhas foram fabricadas com KBr P.A. na proporção de 2% em massa. Foram pesados 200 mg de KBr e 4 mg de amostra em uma balança analítica e homogeneizados manualmente em um pistilo com o almofariz. O sólido obtido foi posicionado dentro do conjunto de peças de

aço inox para fabricação de pastilhas e submetido a uma pressão de 6 MPa. As pastilhas foram acondicionadas em um dessecador e posteriormente analisadas no equipamento.

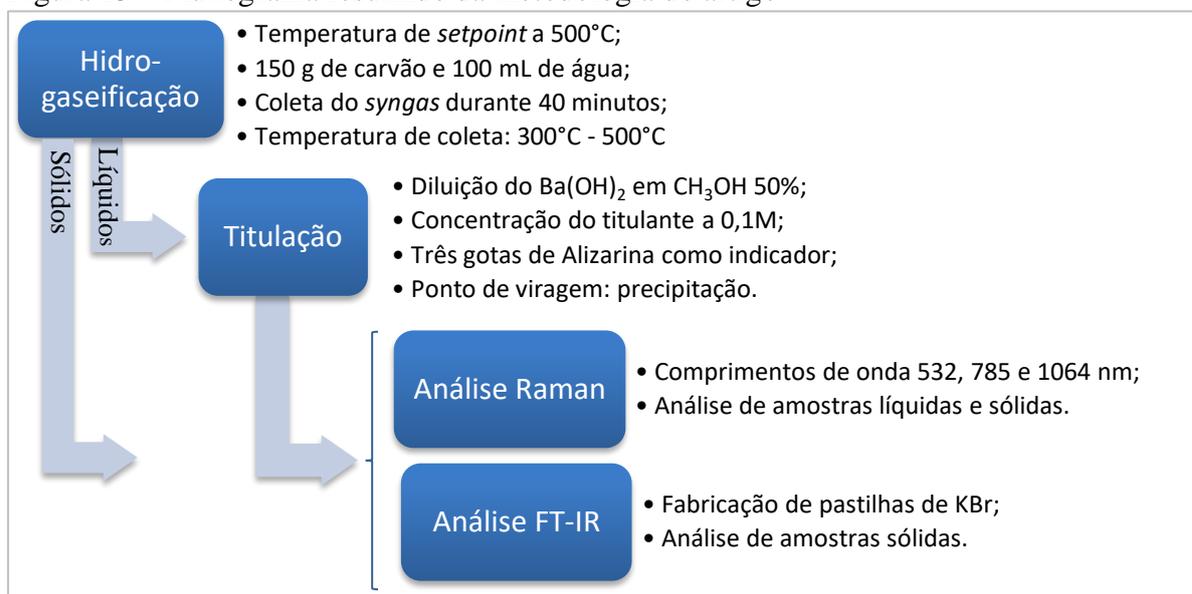
Figura 12 – Fabricação das pastilhas de KBr: a) prensa hidráulica; b) pistilo e almofariz de ágata; e c) amostras 1 e 7



Fonte: Autor (2019)

Toda a metodologia realizada neste artigo encontra-se resumida na Figura 13 a seguir.

Figura 13 – Fluxograma resumido da metodologia do artigo



Fonte: Autor (2019)

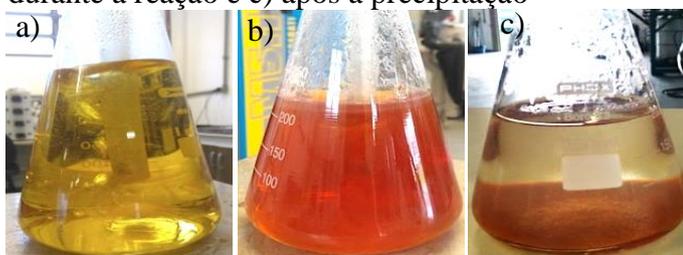
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a hidrogaseificação, houve um acréscimo de pressão em decorrência da liberação de gases pela gaseificação do carvão e do vapor de água. A pressão gerada foi

suficiente para borbulhar o gás nas soluções redox de cloreto férrico e promover o contato líquido-gás, fazendo a reação de absorção química acontecer.

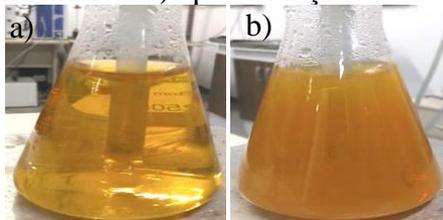
Houve detecção sensorial de compostos sulfurados pelo odor gerado durante a hidrogaseificação, sendo o mais comum o cheiro de “ovo podre” e outros odores desagradáveis. O mesmo odor foi verificado após a reação de absorção química nas soluções. Durante a reação de absorção, houve também precipitação na solução sem a presença de EDTA, devido a reações com outros tipos, de enxofre além do H_2S . A solução teve mudança de coloração apresentando tons avermelhados, seguidos da precipitação de sólidos e separação do líquido resultante, com coloração amarelada. A solução com EDTA não apresentou precipitado, dado que o EDTA atuou como quelante do ferro, impedindo ligações com o enxofre orgânico e sulfático, mas sem muita eficácia, pois houve turvamento da solução, indicando certo grau de reação da solução. A variação de coloração durante a coleta do gás é mostrada nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 – Variação de coloração e precipitação na solução de $FeCl_3$ sem EDTA: a) antes da reação, b) durante a reação e c) após a precipitação



Fonte: Autor (2019)

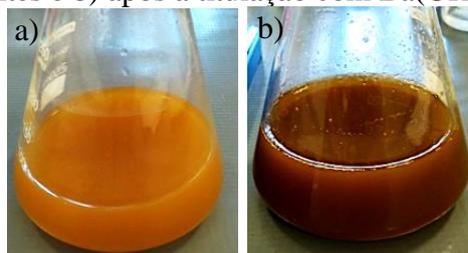
Figura 15 – Variação de coloração na solução de $FeCl_3$ com EDTA: a) no início e b) após a reação



Fonte: Autor (2019)

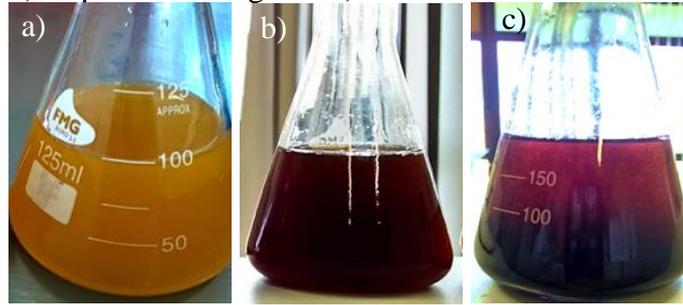
As amostras 2 e 4 apresentaram turvamento e precipitação como mostrados nas Figuras 16 e 17. Isso indicou a formação de sulfato de bário, devido a sua insolubilidade em água, e a capacidade da solução redox de $FeCl_3$, com e sem EDTA, de remover compostos sulfurados presentes no *syngas* contaminado.

Figura 16 – Amostras 2 e 3 sem EDTA: a) antes e b) após a titulação com $Ba(OH)_2$



Fonte: Autor (2019)

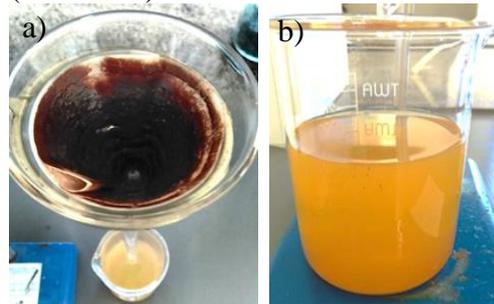
Figura 17 – Amostras 4, 5 e 6 com EDTA: a) antes, b) no ponto de viragem e c) com adicional de titulante



Fonte: Autor (2019)

Houve dificuldade em definir a tonalidade exata do ponto de viragem, dado que a solução apresentou tons escuros. A percepção da coloração roxa do BaSO_4 foi facilitada no sólido após a filtração, e a amostra líquida (Amostra 6) apresentou novamente a coloração alaranjada (b) devido ao FeSO_4 restante (Figura 18).

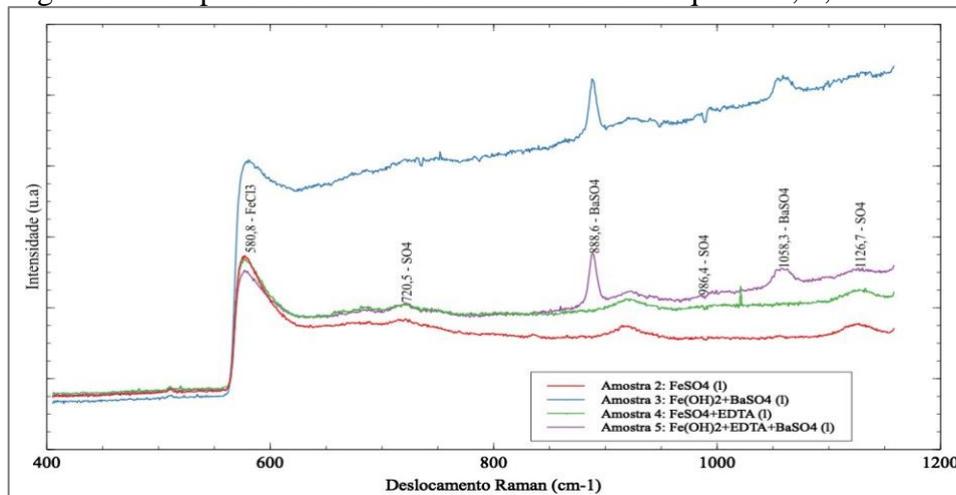
Figura 18 – a) Filtração do precipitado (amostra 7) e b) líquido filtrado (amostra 6)



Fonte: Autor (2019)

A presença de sulfatos foi indicada também pela análise espectroscópica Raman e FT-IR. Os espectros Raman obtidos para as amostras 2, 3, 4 e 5, com um comprimento de onda do laser de 532 nm, são mostradas na Figura 19.

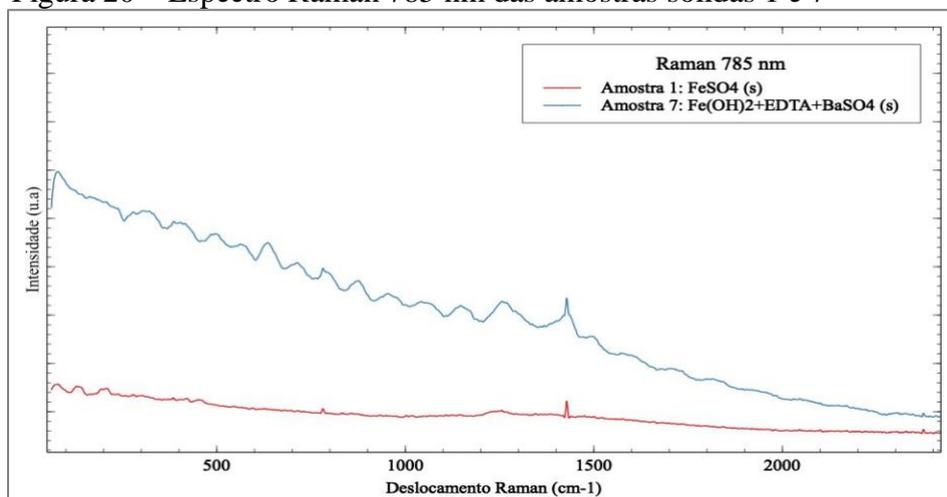
Figura 19 – Espectro Raman 532 nm das amostras líquidas 2, 3, 4 e 5



Fonte: Autor (2019)

O espectro obtido para a amostra 6 não indicou resultados precisos. Os picos característicos do FeCl_3 (580 cm^{-1} e 510 cm^{-1}), devido a vibrações entre Fe e Cl, apareceram em todas as amostras (VOYIATZIS; KALAMPOUNIAS; PAPANATHANAKIS, 1999). Isso pode ter acontecido pela reação parcial da solução original com os compostos sulfurados e pela recuperação do FeCl_2 no contato com o ar atmosférico. Picos característicos do sulfato apareceram nos intervalos seguintes: entre 650 cm^{-1} e 750 cm^{-1} e entre 980 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} (AKYUZ *et al.*, 2012). O pico 720 cm^{-1} corresponde à vibração de torção assimétrica da molécula de SO_4^{2-} . O pico de 986 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento simétrico da molécula de SO_4^{2-} . Por último, tem-se um pico em 1126 cm^{-1} por causa da vibração de alongamento assimétrico (PERIASAMY, 2018). Os picos característicos da molécula BaSO_4 foram identificadas nas amostras 3 e 5, com deslocamento de 886 cm^{-1} devido à vibração de torção assimétrica e em 1058 cm^{-1} devido a um alongamento simétrico da molécula (LEITE, 2008). De acordo com esses resultados, pode-se implicar a ocorrência de sulfatos nas amostras líquidas obtidas da absorção química do *syngas*. Na Figura 20 são mostrados os espectros Raman das amostras sólidas 1 e 7, obtidos com o comprimento de onda do laser de 785 nm.

Figura 20 – Espectro Raman 785 nm das amostras sólidas 1 e 7



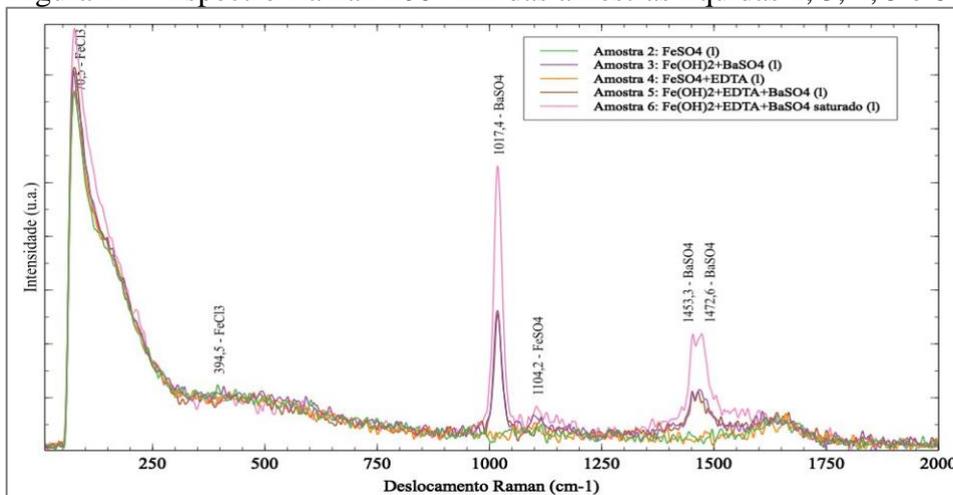
Fonte: Autor (2019)

As amostras não apresentaram resultados definidos. A amostra 7 apresentou alta luminescência que gerou um padrão de ondas no espectro. Esse resultado indicou que os baixos comprimentos de onda do laser não foram suficientes para gerar uma resposta energética das amostras sólidas em questão.

Na Figura 21 são mostrados os espectros Raman com comprimento de onda do laser de 1064 nm das amostras líquidas 2, 3, 4, 5 e 6. Os espectros obtidos com esse comprimento de onda apresentaram resultados mais objetivos para as amostras líquidas, em comparação com os outros comprimentos de 532 nm e 785 nm. Isso permitiu a identificação de compostos presentes nas soluções iniciais como FeCl_3 e EDTA, compostos utilizados na titulação como Ba(OH)_2 e metanol, e implicação de compostos sulfurados como FeSO_4 e BaSO_4 . Os picos característicos relativos ao FeCl_3 , segundo Voyiatzis, Kalampounias e Papatheodorou (1999), aparecem no intervalo de 0 cm^{-1} até 500 cm^{-1} . As amostras apresentaram um pico intenso em 76 cm^{-1} em decorrência da torção apolar da molécula de FeCl_3 , e vários picos de menor intensidade acumulados em 394 cm^{-1} por causa da torção polar da molécula. Os picos referentes ao EDTA e ao Ba(OH)_2 (2845 cm^{-1} e 2947 cm^{-1}) tiveram ocorrência nas amostras com EDTA e nas amostras submetidas à titulação por Ba(OH)_2 . As vibrações C-O, O-H, C-C, C-H e H-H podem ser a causa desses picos (LUTZ *et al.*, 1981). Algumas amostras apresentaram também picos devido à presença de metanol e de ligações de cadeias de carbono (1640 cm^{-1} e 3239 cm^{-1}), com

vibrações de C-O, C-H e O-H (CARAMAZANA, 2015). Esse resultado era esperado pelo fator de diluição das amostras.

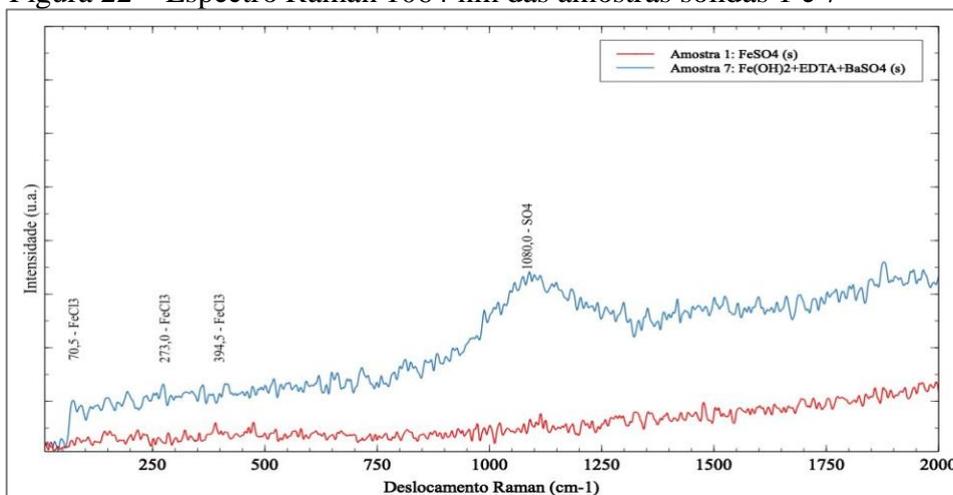
Figura 21 – Espectro Raman 1064 nm das amostras líquidas 2, 3, 4, 5 e 6



Fonte: Autor (2019)

Os resultados pretendidos foram encontrados no intervalo de 980 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} , que caracteriza a presença de sulfatos, segundo diversos estudos sobre minerais sulfáticos (AKYUZ *et al.*, 2012; CARAMAZANA, 2015; LEITE, 2008; LIU, 2018; PERIASAMY, 2018). Todas as amostras mostraram picos acumulados em torno de 1100 cm^{-1} , característicos do alongamento assimétrico da molécula de FeSO_4 (CARAMAZANA, 2015). As amostras tituladas obtiveram um resultado nítido de picos em 1017 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} e 1472 cm^{-1} . O primeiro pico é característico de BaSO_4 , devido à vibração de torção assimétrica da molécula, de grande intensidade. Os outros dois picos podem haver sido gerados por um alongamento assimétrico da molécula de BaSO_4 , sendo considerados como picos secundários característicos (LEITE, 2008). Baseado nos resultados das amostras líquidas, pode-se implicar a existência de compostos sulfáticos retidos pela absorção química em solução de FeCl_3 . Na Figura 22 são apresentados os espectros Raman das amostras sólidas 1 e 7, obtidos com o comprimento de onda do laser de 1064 nm.

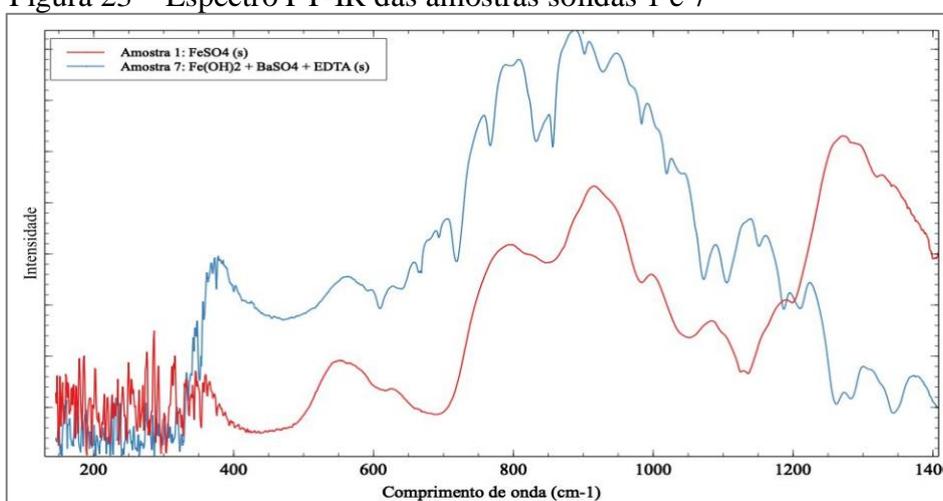
Figura 22 – Espectro Raman 1064 nm das amostras sólidas 1 e 7



Fonte: Autor (2019)

As amostras sólidas não apresentaram um resultado nítido em nenhum dos espectros Raman, mas foi possível identificar agrupamentos de picos com o comprimento de onda do laser de 1064 nm. A presença de FeCl_3 foi indicada pela presença de picos de baixa intensidade na região de 0 cm^{-1} a 500 cm^{-1} (VOYIATZIS; KALAMPOUNIAS; PAPTAEODOROU, 1999). Os picos que mostram esses resultados estão em 70 cm^{-1} , 273 cm^{-1} e 394 cm^{-1} . Houve um acúmulo de picos nas duas amostras na região de 2800 cm^{-1} até 3250 cm^{-1} , em decorrência da presença de vibrações C-O, C-H e H-H especialmente na amostra 7 com EDTA. Alguns picos foram identificados, com menor intensidade na amostra 1 em relação à amostra 7, na região entre 950 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . Pode-se implicar que são característicos de compostos sulfáticos, nesse caso FeSO_4 e BaSO_4 (AKYUZ *et al.*, 2012; CARAMAZANA, 2015; LEITE, 2008; LIU, 2018; PERIASAMY, 2018). Na Figura 23 são mostrados os espectros FT-IR das amostras sólidas 1 e 7.

Figura 23 – Espectro FT-IR das amostras sólidas 1 e 7



Fonte: Autor (2019)

As amostras sólidas 1 e 7 apresentaram numerosos picos na região entre 400 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . O comportamento das duas amostras se mostrou similar, com algumas diferenças, por causa da ligação do ferro na amostra 1 e do bário na amostra 7. Na Tabela 3 são comparados os picos das amostras com a literatura.

Tabela 3 – Bandas FT-IR da literatura e das amostras 1 e 7

Amostra 1	Amostra 7	Literatura
551 cm^{-1}	550 cm^{-1}	$575 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
625 cm^{-1}	620 cm^{-1}	$609 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
797 cm^{-1}	790 cm^{-1}	$760 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
914 cm^{-1}	911 cm^{-1}	$905 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
997 cm^{-1}	998 cm^{-1}	$987 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
1084 cm^{-1}	1080 cm^{-1}	$1096 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
-	1135 cm^{-1}	$1125 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
1190 cm^{-1}	-	$1180 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
1271 cm^{-1}	1275 cm^{-1}	$1267 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$

Fonte: Adaptada de Akyuz *et al.* (2012); Majzlan; Myneni (2005); Saikia; Khound; Baruah (2014)

Grande parte dos picos apresentados pelas duas amostras podem ser aproximadas aos valores encontrados na literatura. A presença do EDTA pode também haver gerado picos no espectro da amostra 7. Vale notar que o pico mais intenso do BaSO_4 aparece em 609 cm^{-1} , no mesmo lugar que um dos picos secundários do FeSO_4 , e o pico mais intenso do FeSO_4 aparece em 1267 cm^{-1} (AKYUZ *et al.*, 2012; MAJZLAN; MYNENI, 2005; SAIKIA; KHOUND; BARUAH, 2014). As amostras apresentaram valores correspondentes a esses picos, sendo o pico do FeSO_4 menos intenso na amostra 7 do que na amostra 1. Pode-se implicar assim a presença de sulfatos nas duas amostras sólidas, sendo eficaz o processo tanto de absorção química como a titulação por Ba(OH)_2 .

4. CONCLUSÃO

Após o trabalho realizado de analisar qualitativamente as amostras obtidas por absorção química, conclui-se que o processo proposto para dessulfurização de *syngas* é eficaz em relação ao enxofre sulfático, mas insuficiente para outros tipos de enxofre. Não foi possível concluir a eficiência quantitativa do processo, pois seriam necessários outros tipos de análises.

Foi possível realizar a hidrogaseificação de maneira satisfatória em um reator Parr de alta pressão e temperatura, gerando compostos sulfurados entre as temperaturas de $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$, com uma quantidade inicial de 150 g de carvão pulverizado e 100 mL de água deionizada. A reação de absorção foi realizada com sucesso, mantendo a temperatura da solução redox em $70\text{ }^\circ\text{C}$ e sem necessidade de pressão adicional para o borbulhamento. O tempo de reação total de cada amostra foi de aproximadamente 40 minutos. Poder-se-ia melhorar a interface gás-líquido através do dimensionamento de uma coluna de pratos.

A análise química por titulação apresentou resultados condizentes com as análises espectroscópicas na identificação de sulfatos. A mudança de coloração do alaranjado ao roxo ocorreu em todas as amostras tituladas, podendo-se implicar a formação de compostos sulfurados durante a reação de absorção (VOGUEL, 1981; HARRIS, 2003).

A presença do EDTA não gerou resultados precisos, podendo até ter interferido nos resultados, por isso conclui-se a possibilidade de omissão da sua utilização futura no processo. Através das análises de espectroscopia Raman e FT-IR, foi possível implicar a presença de sulfatos nas amostras líquidas e sólidas. Os melhores resultados para as amostras líquidas foram obtidos pela análise Raman, com comprimento de onda do laser de 1064 nm , utilizando o equipamento do modelo MultiRAM, da marca Bruker, operando com potência do laser de 400 mW e resolução de 4 cm^{-1} . Conclui-se assim a presença de sulfatos e a eficácia qualitativa da absorção química nas amostras líquidas (AKYUZ *et al.*, 2012; CARAMAZANA, 2015; LEITE, 2008; LIU, 2018; PERIASAMY, 2018).

As amostras sólidas apresentaram melhores resultados pela análise FT-IR, utilizando o equipamento do modelo IRPrestige-21, da marca Shimadzu. Os picos de SO_4^{2-} foram detectados em 625 cm^{-1} e 1271 cm^{-1} . Foi possível assim implicar nos sólidos a presença de SO_4^{2-} graças à absorção química e a titulação com Ba(OH)_2 .

Como conclusão deste trabalho, pode-se afirmar que foi possível transformar a gaseificação em uma tecnologia mais limpa, através da remoção de compostos sulfurados contaminantes, causadores de doenças respiratórias e chuva ácida. Ficam as possibilidades de aperfeiçoar em trabalhos futuros a metodologia de reação química homogênea de absorção a frio com cloreto férrico, de simular o comportamento dos compostos sulfurados na espectroscopia Raman para comparação com resultados experimentais e também de quantificar através de absorção atômica a eficácia do processo.

REFERÊNCIAS

- AKYUZ, S. *et al.* Molecular and biomolecular spectroscopy pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886–1970): the EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies. **Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 89, p. 74–81, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142511011322>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL. **Gaseificação**. Disponível em: http://carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=16&i_area=2. Acesso em: 19 out. 2018.
- BASSANI, A. *et al.* Sulfur rich coal gasification and low impact methanol production. **Journal of sustainable development of energy, water and environment systems**, v. 6, n. 1, p. 210–226, 2018. Disponível em: <http://www.sdewes.org/jsdewes/pid5.0188>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Amsterdam: Academic Press Elsevier, 2010. v.1. 364 p.
- BRIDGWATER, A. V; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 6, p. 181-248, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032101000107>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- BUNDESARCHIV BILD. **Auto mit Holzgasantrieb**. 1 fotografia histórica, preto e branco. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bundesarchiv_Bild_183-V00670A,_Berlin,_Auto_mit_Holzgasantrieb.jpg. Acesso em: 2 jun. 2019.
- CARAMAZANA, A. S. **Síntesis y caracterización espectroscópica de sulfatos de hierro: implicaciones en astrobiología y la exploración de Marte**. 2015. 193 f. Tesis doctoral (Programa de Doctorado en la Facultad de Ciencias) – Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Valladolid, Valladolid, España, 2015. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/61555000.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- CERONE, N.; ZIMBARDI, F. Gasification of agroresidues for syngas production. **Energies**, v. 11, n. 5, p. 1280-1298, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/325213688_Gasification_of_Agroresidues_for_Syngas_Production. Acesso em: 3 jun. 2019.
- 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. 2019.

COLLAZZO, G. C. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água visando a produção de gás de síntese**. 2013. 149 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/30400245.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.

DUNHAM, F. B. *et al.* Processos de produção de combustíveis sintéticos: análise das trajetórias tecnológicas. *In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS*, 2003, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: Revista Brasileira de inovação, 2009. p. 99-129. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/rbi.v5i1.8648925>. Acesso em: 3 jun. 2019.

EHSANI, M. R. Desulfurization of Tabas coals using chemical reagents. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 59–66, 2006. Disponível em: http://www.ijcce.ac.ir/article_8091.html. Acesso em: 3 jun. 2019.

FAN, J.; HONG, H.; JIN, H. Biomass and coal co-feed power and SNG polygeneration with chemical looping combustion to reduce carbon footprint for sustainable energy development: process simulation and thermodynamic assessment. **Renewable Energy**, v. 125, p. 260–269, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118302684>. Acesso em: 3 jun. 2019.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, J. M. *et al.* Economic and environmental review of Waste-to-Energy systems for municipal solid waste management in medium and small municipalities. **Waste Management**, v. 67, p. 360–374, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17303057>. Acesso em: 3 jun. 2019.

GENDEL, Y.; LEVI, N.; LAHAV, O. $H_2S_{(g)}$ removal using a modified, low-pH liquid redox sulfur recovery (LRSR) process with electrochemical regeneration of the Fe catalyst couple. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 21, p. 8315–8319, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19924962>. Acesso em: 3 jun. 2019.

GLOBAL SYNGAS TECHNOLOGIES COUNCIL. **Site organizacional**. Disponível em: <https://www.globalsyngas.org>. Acesso em: 2 jun. 2019.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2003. 876 p.

HIGHTECH EUROPE. **Raman spectroscopy**. 2 fotos. Disponível em: http://www.foodtech-portal.eu/index.php?title=File:2_1_1_raman_mechanism_pierre_picouet.jpg. Acesso em: 2 jun. 2019.

HIGMAN, C.; BURGT, M. VAN DER. **Gasification**. 2. ed. New York, NY: Elsevier, 2008. 468 p.

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? 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/index.php/es/publicacoes/dissertacoes/2010/978-o-ciclo-combinado-com-gaseificacao-integrada-e-a-captura-de-co2-uma-solucao-para-mitigar-as-emissoes-de-co2-em-termeletricas-a-carvao-em-larga-escala-no-curto-prazo>. Acesso em: 3 jun. 2019

HORIKAWA, M. S. *et al.* Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 415–422, 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322004000300006. Acesso em: 3 jun. 2019.

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: 3 jun. 2019.

KULAKOVA, V. *et al.* Characterization of sulfur coal-derived liquids as a source of hydrocarbons to produce chemicals and synthetic fuels. **Fuel**, v. 184, p. 314–324, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116306007>. Acesso 3 jun. 2019.

LEITE, J. G. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal Raman à preservação do patrimônio**. 2008. 76 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/58443>. Acesso em: 3 jun. 2019.

LIU, Y. Raman, Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars. **Planetary and Space Science**, v. 163, p. 35–41, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032063317304713>. Acesso em: 3 jun. 2019.

LUTZ, H. D. *et al.* Raman and infrared spectra of barium and strontium hydroxides and hydroxide hydrates. **Spectrochimica Acta**. v. 37A, n. 7, p. 561–567, 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0584853981800487>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. *In*: II SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 2005, Resende. **Anais [...]** Resende, 2006. v. 1. p. 612–618. Disponível em: https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos05/261_H2S.pdf. Acesso em: 3 jun. 2019.

MAJZLAN, J.; MYNENI, S. C. B. Speciation of iron and sulfate in acid waters: aqueous clusters to mineral precipitates. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 188–194, 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es049664p?src=recsys>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MASHAPA, T. N.; RADEMAN, J. D.; JANSE VAN VUUREN, M. J. Catalytic performance and deactivation of precipitated iron catalyst for selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur in the waste gas streams from coal gasification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 19, p. 6338–6344, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie061589z>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MATTHÍASDÓTTIR, K. V. Removal of hydrogen sulfide from non-condensable geothermal gas at Nesjavellir power plant. **Lund Instituted of Technology**, p. 1-6, 2006. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.521.3188>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MEHRPOOYA, M.; KHALILI, M.; SHARIFZADEH, M. M. M. Model development and energy and exergy analysis of the biomass gasification process (based on the various biomass sources). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. 2, p. 869–887, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118303022>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MOLINO, A. *et al.* Municipal waste leachate conversion via catalytic supercritical water gasification process. **Fuel**, v. 206, p. 155–161, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611730683X>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MOLINO, A. *et al.* Biofuels production by biomass gasification: a review. **Energies**, v. 11, n. 4, p. 1–31, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/11/4/811>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MOTTA, I. L. *et al.* Biomass gasification in fluidized beds: a review of biomass moisture content and operating pressure effects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. jul., p. 998–1023, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118304805>. Acesso em: 3 jun. 2019.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. 5. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997. 387 p.

NASCIMENTO, R. S. **Remoção de H₂S da corrente de syngas proveniente da gaseificação de carvão mineral da jazida de Candiota-RS**. 2017. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000100022. Acesso em: 3 jun. 2019.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico: enxofre. **Química Nova na Escola**, n. 16, p. 51, 2002. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/v16_A12.pdf. Acesso em: 3 jun. 2019.

PERIASAMY, A. Raman study of sodium potassium sulphate crystals. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 1478–1482, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221478531732504X>. Acesso em: 3 jun. 2019.

QUIMICLOR. **Ficha de informações de segurança de produto químico FISPQ**: cloreto férrico solução, 2011. São Bernardo do Campo, São Paulo: Quimiclor, 2011. p. 1-10. Disponível em: <http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Cloreto%20Férrico%20Solução.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RAMOS, A. L. D. *et al.* Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=173>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RANI, A. *et al.* Performance, cost and environmental assessment of gasification-based electricity in India: a preliminary analysis. **IOP conference series: earth and environmental science**, v. 76, p. 1-12, 2017. Disponível em: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/76/1/012007/meta>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RIBEIRO, R. B. **Hidropirólise do carvão mineral da jazida de Candiota-RS**. 2017. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

RODRIGUES, F. C. A. **Análise experimental e computacional da fluidodinâmica de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante**. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

ROSSI, M. A. DE L. S. *et al.* Síntese de catalisador redox a base de óxido de ferro magnético suportado em sílica utilizando níquel como promotor. **ForScience: revista científica do IFMG**, v. 5, n. 2, p. 1-7, 2017. Disponível em: <http://www.forscience.ifmg.edu.br/forscience/index.php/forscience/article/view/286>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SAIKIA, B. K.; KHOUND, K.; BARUAH, B. P. Extractive de-sulfurization and de-ashing of high sulfur coals by oxidation with ionic liquids. **Energy Conversion and Management**, v. 81, n. 3, p. 298–305, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414001629>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo, SP: UNESP, 1995. 223 p.

SCOTT, J. A.; ADAMS, T. A. Biomass-gas-and-nuclear-to-liquids (BGNTL) processes part I: model development and simulation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 9, p. 1853–1871, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.23231>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SHELL. **Interactive gas processing portfolio**. Disponível em: <http://s02.static-shell.com/content/dam/shell-new/global/downloads/pdf/interactive-gas-processing-portfolio-final.pdf>. Acesso em: 19 out. 2018.

SHIJAZ, H. *et al.* Analysis of integrated gasification combined cycle power plant incorporating chemical looping combustion for environment-friendly utilization of Indian coal. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. 8, p. 414–425, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417308002>. Acesso em: 3 jun. 2019.

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: 3 jun. 2019.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. Tables and charts. 2. ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 1994. 249 p.

SPIES, K. A. *et al.* Warm cleanup of coal-derived syngas: multicontaminant removal process demonstration. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2448–2456, 2017. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1347855-warm-cleanup-coal-derived-syngas-multicontaminant-removal-process-demonstration>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SZARBLEWSKI, M. D. S.; SCHNEIDER, R. D. C. D. S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 1, n. 1, p. 62–74, 2012. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/2865/2030>. Acesso em: 3 jun. 2019.

UNIVERSIDADE DE HUELVA. **Museu Virtual**. Fotografias coloridas. Disponível em: <https://www.uhu.es/museovirtualdemineralogia/>. Acesso em: 2 jun. 2019.

VAN DEN BRINK, P. J. *et al.* Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports. **Catalysis Today**, v. 17, n. 1, p. 217–224, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619380026W>. Acesso em: 3 jun. 2019.

VAZ, L. G. L. *et al.* Avaliação da eficácia de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702010000400006. Acesso em: 3 jun. 2019.

VOGUEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo, SP: Mestre Jou, 1981. 665 p.

VOYIATZIS, G. A.; KALAMPOUNIAS, A. G.; PAPTAEODOROU, G. N. The structure of molten mixtures of iron(III) chloride with caesium chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 20, p. 4797–4803, 1999. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/252477494_The_structure_of_molten_mixtures_of_ironIII_chloride_with_caesium_chloride. Acesso em: 3 jun. 2019.

WIECKOWSKA, J. Catalytic and adsorptive desulfurization of gases. **Catalysis Today**, v. 24, n. 6, p. 405–465, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920586195000217>. Acesso em: 3 jun. 2019.

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: 3 jun. 2019.

ZHANG, Q.; HU, S.; CHEN, D. A comparison between coal-to-olefins and oil-based ethylene in China: an economic and environmental prospective. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, n. 6, p. 1351–1360, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617313987>. Acesso em: 3 jun. 2019.

ZHU, L. *et al.* Thermodynamic assessment of SNG and power polygeneration with the goal of zero CO₂ emission. **Energy**, v. 149, n. 2, p. 34–46, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218302603>. Acesso em: 3 jun. 2019.

5 CONCLUSÃO

Após o trabalho realizado de analisar qualitativamente as amostras obtidas por absorção química, conclui-se que o método proposto para dessulfurização de *syngas* é eficaz em relação ao enxofre sulfático, mas insuficiente para outros tipos de enxofre. Não foi possível concluir quantitativamente a eficácia do método, pois seriam necessários outros tipos de análises. Foi possível realizar a hidrogaseificação de maneira satisfatória em um reator Parr de alta pressão e temperatura, gerando compostos sulfurados entre as temperaturas de 300 °C e 500 °C. A reação de absorção foi realizada com sucesso, ocorrendo precipitação do ferro reagido na forma de sulfato. Poder-se-ia melhorar a interface gás-líquido através do dimensionamento de uma coluna de pratos e através de um processo contínuo. A presença do EDTA não gerou resultados precisos, podendo até ter interferido nos resultados. Por isso, conclui-se a possibilidade de omissão da sua utilização futura no processo.

A análise química por titulação apresentou resultados condizentes com as análises espectroscópicas na identificação de sulfatos. A mudança de coloração do alaranjado ao roxo ocorreu em todas as amostras tituladas, podendo-se implicar a formação de compostos sulfurados durante a reação de absorção (VOGUEL, 1981; HARRIS, 2003). Através das análises de espectroscopia Raman e FT-IR, foi possível implicar a presença de sulfatos nas amostras líquidas e sólidas. Os melhores resultados para as amostras líquidas foram obtidos pela análise FT-Raman, com comprimento de onda do laser de 1064 nm, utilizando o equipamento do modelo MultiRAM, da marca Bruker. Operou-se com potência do laser de 400 mW e resolução de 4 cm^{-1} . Os picos de sulfatos, devido a vibrações de torção e alongamento, foram encontrados em: 989 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} e 1472 cm^{-1} . Conclui-se assim a presença de sulfatos e a eficácia qualitativa da absorção química nas amostras líquidas. As amostras sólidas apresentaram melhores resultados pela análise FT-IR, com bandas de SO_4^{2-} detectadas em 625 cm^{-1} e 1271 cm^{-1} . Foi possível assim implicar nos sólidos a presença de SO_4^{2-} graças à absorção química e a titulação com Ba(OH)_2 (AKYUZ *et al.*, 2012; CARAMAZANA, 2015; LEITE, 2008; LIU, 2018; PERIASAMY, 2018).

Como conclusão deste trabalho, pode-se afirmar que foi possível transformar a gaseificação em uma tecnologia mais limpa, através da remoção de compostos sulfurados contaminantes. Ficam as possibilidades de aperfeiçoar em trabalhos futuros a metodologia de reação química homogênea de absorção a frio com cloreto férrico, de simular o comportamento dos compostos sulfurados na espectroscopia Raman para comparação com resultados experimentais e também de quantificar através de absorção atômica a eficácia do processo.

6 PROPOSTAS FUTURAS

Os resultados obtidos mostraram um leque de várias oportunidades a serem exploradas em relação à dessulfurização do *syngas*. Após haver sido identificado SO_4^{2-} na solução absorvedora, o primeiro passo é quantificar a eficácia do processo. Isso pode ser levado a cabo por uma análise de absorção atômica, quantificando o ferro precipitado durante a reação e obtendo a relação de enxofre reagido.

O seguinte passo é otimizar o processo, permitindo o maior contato entre a fase líquida e o *syngas*. Isso pode ser obtido em uma coluna de pratos, dimensionada de acordo com a vazão de gás. Em um primeiro momento utilizando o reator Parr, para depois levar a uma escala piloto no gaseificador presente no Laboratório de Energia e Carboquímica, da UNIPAMPA, *campus* Bagé.

Um trabalho posterior a ser realizado é o gerenciamento dos resíduos obtidos. A recuperação do ferro é importante para viabilidade econômica do processo e para evitar a contaminação do meio ambiente. O subproduto dos compostos sulfurados pode ter diversas utilidades na indústria, como fabricação de fertilizantes, além de oferecer risco ao ambiente e à sociedade se não for devidamente gerenciado.

REFERÊNCIAS

- AKYUZ, S. *et al.* Molecular and biomolecular spectroscopy pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886–1970): the EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies. **Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 89, p. 74–81, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142511011322>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL. **Gaseificação**. Disponível em: http://carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=16&i_area=2. Acesso em: 19 out. 2018.
- BASSANI, A. *et al.* Sulfur rich coal gasification and low impact methanol production. **Journal of sustainable development of energy, water and environment systems**, v. 6, n. 1, p. 210–226, 2018. Disponível em: <http://www.sdewes.org/jsdewes/pid5.0188>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Amsterdam: Academic Press Elsevier, 2010. v.1. 364 p.
- BRIDGWATER, A. V; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 6, p. 181-248, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032101000107>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- BUNDESARCHIV BILD. **Auto mit Holzgasantrieb**. 1 fotografia histórica, preto e branco. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bundesarchiv_Bild_183-V00670A,_Berlin,_Auto_mit_Holzgasantrieb.jpg. Acesso em: 2 jun. 2019.
- CARAMAZANA, A. S. **Síntesis y caracterización espectroscópica de sulfatos de hierro: implicaciones en astrobiología y la exploración de Marte**. 2015. 193 f. Tesis doctoral (Programa de Doctorado en la Facultad de Ciencias) – Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Valladolid, Valladolid, España, 2015. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/61555000.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- CERONE, N.; ZIMBARDI, F. Gasification of agroresidues for syngas production. **Energies**, v. 11, n. 5, p. 1280-1298, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/325213688_Gasification_of_Agroresidues_for_Syngas_Production. Acesso em: 3 jun. 2019.
- 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. 2019.

COLLAZZO, G. C. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água visando a produção de gás de síntese**. 2013. 149 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/30400245.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.

DUNHAM, F. B. *et al.* Processos de produção de combustíveis sintéticos: análise das trajetórias tecnológicas. *In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS*, 2003, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: Revista Brasileira de inovação, 2009. p. 99-129. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/rbi.v5i1.8648925>. Acesso em: 3 jun. 2019.

EHSANI, M. R. Desulfurization of Tabas coals using chemical reagents. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 59–66, 2006. Disponível em: http://www.ijcce.ac.ir/article_8091.html. Acesso em: 3 jun. 2019.

FAN, J.; HONG, H.; JIN, H. Biomass and coal co-feed power and SNG polygeneration with chemical looping combustion to reduce carbon footprint for sustainable energy development: process simulation and thermodynamic assessment. **Renewable Energy**, v. 125, p. 260–269, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118302684>. Acesso em: 3 jun. 2019.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, J. M. *et al.* Economic and environmental review of Waste-to-Energy systems for municipal solid waste management in medium and small municipalities. **Waste Management**, v. 67, p. 360–374, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17303057>. Acesso em: 3 jun. 2019.

GENDEL, Y.; LEVI, N.; LAHAV, O. H₂S_(g) removal using a modified, low-pH liquid redox sulfur recovery (LRSR) process with electrochemical regeneration of the Fe catalyst couple. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 21, p. 8315–8319, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19924962>. Acesso em: 3 jun. 2019.

GLOBAL SYNGAS TECHNOLOGIES COUNCIL. **Site organizacional**. Disponível em: <https://www.globalsyngas.org>. Acesso em: 2 jun. 2019.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2003. 876 p.

HIGHTECH EUROPE. **Raman spectroscopy**. Disponível em: http://www.foodtech-portal.eu/index.php?title=File:2_1_1_raman_mechanism_pierre_picouet.jpg. Acesso em: 2 jun. 2019.

HIGMAN, C.; BURGT, M. VAN DER. **Gasification**. 2. ed. New York, NY: Elsevier, 2008. 468 p.

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?** 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em:

<http://www.ppe.ufrj.br/index.php/es/publicacoes/dissertacoes/2010/978-o-ciclo-combinado-com-gaseificacao-integrada-e-a-captura-de-co2-uma-solucao-para-mitigar-as-emissoes-de-co2-em-termeletricas-a-carvao-em-larga-escala-no-curto-prazo>. Acesso em: 3 jun. 2019

HORIKAWA, M. S. *et al.* Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 415–422, 2004. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322004000300006. Acesso em: 3 jun. 2019.

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: 3 jun. 2019.

KULAKOVA, V. *et al.* Characterization of sulfur coal-derived liquids as a source of hydrocarbons to produce chemicals and synthetic fuels. **Fuel**, v. 184, p. 314–324, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116306007>. Acesso 3 jun. 2019.

LEITE, J. G. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal Raman à preservação do patrimônio.** 2008. 76 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/58443>. Acesso em: 3 jun. 2019.

LIU, Y. Raman, Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars. **Planetary and Space Science**, v. 163, p. 35–41, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032063317304713>. Acesso em: 3 jun. 2019.

LUTZ, H. D. *et al.* Raman and infrared spectra of barium and strontium hydroxides and hydroxide hydrates. **Spectrochimica Acta**. v. 37A, n. 7, p. 561–567, 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0584853981800487>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. *In*: II SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 2005, Resende. **Anais [...]** Resende, 2006. v. 1. p. 612–618. Disponível em:

https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos05/261_H2S.pdf. Acesso em: 3 jun. 2019.

MAJZLAN, J.; MYNENI, S. C. B. Speciation of iron and sulfate in acid waters: aqueous clusters to mineral precipitates. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 188–194, 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es049664p?src=recsys>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MASHAPA, T. N.; RADEMAN, J. D.; JANSE VAN VUUREN, M. J. Catalytic performance and deactivation of precipitated iron catalyst for selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur in the waste gas streams from coal gasification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 19, p. 6338–6344, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie061589z>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MATTHÍASDÓTTIR, K. V. Removal of hydrogen sulfide from non-condensable geothermal gas at Nesjavellir power plant. **Lund Instituted of Technology**, p. 1-6, 2006. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.521.3188>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MAYER, L. **Métodos de la industria química em esquemas de flujo em colores**. 2ª. Parte orgânica. Barcelona: Editorial Reverté S.A. 1987. 106 p.

MEHRPOOYA, M.; KHALILI, M.; SHARIFZADEH, M. M. M. Model development and energy and exergy analysis of the biomass gasification process (based on the various biomass sources). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. 2, p. 869–887, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118303022>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MOLINO, A. *et al.* Municipal waste leachate conversion via catalytic supercritical water gasification process. **Fuel**, v. 206, p. 155–161, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611730683X>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MOLINO, A. *et al.* Biofuels production by biomass gasification: a review. **Energies**, v. 11, n. 4, p. 1–31, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/11/4/811>. Acesso em: 3 jun. 2019.

MOTTA, I. L. *et al.* Biomass gasification in fluidized beds: a review of biomass moisture content and operating pressure effects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 94, n. jul., p. 998–1023, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118304805>. Acesso em: 3 jun. 2019.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. 5. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997. 387 p.

NASCIMENTO, R. S. **Remoção de H₂S da corrente de syngas proveniente da gaseificação de carvão mineral da jazida de Candiota-RS**. 2017. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000100022. Acesso em: 3 jun. 2019.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico: enxofre. **Química Nova na Escola**, n. 16, p. 51, 2002. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/v16_A12.pdf. Acesso em: 3 jun. 2019.

PERIASAMY, A. Raman study of sodium potassium sulphate crystals. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 1478–1482, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221478531732504X>. Acesso em: 3 jun. 2019.

QUIMICLOR. **Ficha de informações de segurança de produto químico FISPQ**: cloreto férrico solução, 2011. São Bernardo do Campo, São Paulo: Quimiclor, 2011. p. 1-10. Disponível em: <http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Cloreto%20Férrico%20Solução.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RAMOS, A. L. D. *et al.* Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=173>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RANI, A. *et al.* Performance, cost and environmental assessment of gasification-based electricity in India: a preliminary analysis. **IOP conference series: earth and environmental science**, v. 76, p. 1-12, 2017. Disponível em: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/76/1/012007/meta>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RIBEIRO, R. B. **Hidropirólise do carvão mineral da jazida de Candiota-RS**. 2017. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

RODRIGUES, F. C. A. **Análise experimental e computacional da fluidodinâmica de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante**. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

ROSSI, M. A. DE L. S. *et al.* Síntese de catalisador redox a base de óxido de ferro magnético suportado em sílica utilizando níquel como promotor. **ForScience: revista científica do IFMG**, v. 5, n. 2, p. 1-7, 2017. Disponível em: <http://www.forscience.ifmg.edu.br/forscience/index.php/forscience/article/view/286>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SAIKIA, B. K.; KHOUND, K.; BARUAH, B. P. Extractive de-sulfurization and de-ashing of high sulfur coals by oxidation with ionic liquids. **Energy Conversion and Management**, v. 81, n. 3, p. 298–305, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414001629>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo, SP: UNESP, 1995. 223 p.

SCOTT, J. A.; ADAMS, T. A. Biomass-gas-and-nuclear-to-liquids (BGNTL) processes part I: model development and simulation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 9, p. 1853–1871, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.23231>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SHELL. **Interactive gas processing portfolio**. Disponível em: <http://s02.static-shell.com/content/dam/shell-new/global/downloads/pdf/interactive-gas-processing-portfolio-final.pdf>. Acesso em: 19 out. 2018.

SHIJAZ, H. *et al.* Analysis of integrated gasification combined cycle power plant incorporating chemical looping combustion for environment-friendly utilization of Indian coal. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. 8, p. 414–425, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417308002>. Acesso em: 3 jun. 2019.

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: 3 jun. 2019.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. Tables and charts. 2. ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 1994. 249 p.

SPIES, K. A. *et al.* Warm cleanup of coal-derived syngas: multicontaminant removal process demonstration. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2448–2456, 2017. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1347855-warm-cleanup-coal-derived-syngas-multicontaminant-removal-process-demonstration>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SZARBLEWSKI, M. D. S.; SCHNEIDER, R. D. C. D. S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 1, n. 1, p. 62–74, 2012. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/2865/2030>. Acesso em: 3 jun. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants**. 1985. Disponível em: <https://www.epa.gov/npdes/municipal-wastewater>. Acesso em: 3 jun. 2019.

UNIVERSIDADE DE HUELVA. **Museu Virtual**. Fotografias coloridas. Disponível em: <https://www.uhu.es/museovirtualdemineralogia/>. Acesso em: 2 jun. 2019.

VAN DEN BRINK, P. J. *et al.* Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports. **Catalysis Today**, v. 17, n. 1, p. 217–224, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619380026W>. Acesso em: 3 jun. 2019.

VAZ, L. G. L. *et al.* Avaliação da eficácia de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702010000400006. Acesso em: 3 jun. 2019.

VOGUEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo, SP: Mestre Jou, 1981. 665 p.

VOYIATZIS, G. A.; KALAMPOUNIAS, A. G.; PAPTAEODOROU, G. N. The structure of molten mixtures of iron(III) chloride with caesium chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 20, p. 4797–4803, 1999. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/252477494_The_structure_of_molten_mixtures_of_ironIII_chloride_with_caesium_chloride. Acesso em: 3 jun. 2019.

WIECKOWSKA, J. Catalytic and adsorptive desulfurization of gases. **Catalysis Today**, v. 24, n. 6, p. 405–465, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920586195000217>. Acesso em: 3 jun. 2019.

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: 3 jun. 2019.

ZHANG, Q.; HU, S.; CHEN, D. A comparison between coal-to-olefins and oil-based ethylene in China: an economic and environmental prospective. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, n. 6, p. 1351–1360, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617313987>. Acesso em: 3 jun. 2019.

ZHU, L. *et al.* Thermodynamic assessment of SNG and power polygeneration with the goal of zero CO₂ emission. **Energy**, v. 149, n. 2, p. 34–46, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218302603>. Acesso em: 3 jun. 2019.