



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MOISÉS JOAQUIM MBIÉ

**CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CIGARRO DE APREENSÃO E DOS GASES
DE SÍNTESE GERADOS DURANTE O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO VISANDO A
PRODUÇÃO DE ENERGIA**

UBERLÂNDIA-MG

2024

MOISÉS JOAQUIM MBIÉ

ORCID ID: 0009-0009-9034-4352

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CIGARRO DE APREENSÃO E DOS GASES DE SÍNTESE GERADOS DURANTE O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO VISANDO A PRODUÇÃO DE ENERGIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Raquel Maria Ferreira de Sousa

UBERLÂNDIA-MG

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M478 2024	<p>Mbié, Moisés Joaquim, 1983- CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CIGARRO DE APREENSÃO E DOS GASES DE SÍNTESE GERADOS DURANTE O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO VISANDO A PRODUÇÃO DE ENERGIA [recurso eletrônico] / Moisés Joaquim Mbié. - 2024.</p> <p>Orientador: Waldomiro Borges Neto. Coorientador: Solidônio Rodrigues de Carvalho . Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química.</p> <p>Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.220 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Borges Neto, Waldomiro ,1070- (Orient.). II. , Solidônio Rodrigues de Carvalho,1978- (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2081
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 389, PPGQUI				
Data:	Vinte e nove de fevereiro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	9h	Hora de encerramento:	11:30h
Matrícula do Discente:	12212QMI007				
Nome do Discente:	Moisés Joaquim Mbié				
Título do Trabalho:	"Caracterização de resíduos de cigarro de apreensão e dos gases de síntese gerados durante o processo de gaseificação visando a produção de energia"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Aproveitamento Energético e Geração de Energia elétrica de Resíduos Sólidos Urbanos usando Reator Termoquímico"				
ODS					

Reuniu-se, por webconferência, link <https://teams.microsoft.com/l/team/19%3A86t1j2Dgwookv4NM2Kf1qskmApp9xmkeWVoIUJHqYm1%40thread.ta>

a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, da Universidade Federal de Uberlândia; Ivonete Rossi Bautitz, da Universidade Federal do Paraná e Waldomiro Borges Neto, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Waldomiro Borges Neto, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por Waldomiro Borges Neto, Professor(a) do Magistério Superior, em 29/02/2024, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539 de 8 de outubro de 2015.

29/02/2024, 11:25

SEIUFU - 5092174 - Ata de Defesa - Pós-Graduação



Documento assinado eletronicamente por Ivonete Rossi Bautitz, Usuário Externo, em 29/02/2024, às 11:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior, em 29/02/2024, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 5092174 e o código CRC E36EEF9B.

Referência: Processo nº 23117.002045/2024-92

SEI nº 5092174

Dedico este trabalho a Deus pela saúde e vida e à
minha eterna mãe "em memória" pelo enorme
contributo na minha educação.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela saúde e vida e por tudo que Ele colocou no meu caminho.

Aos meus pais, meus filhos, meus irmãos, primos, meus amigos e toda minha família pelo apoio moral durante a formação.

Em especial, à minha esposa que incansavelmente apoiou-me em tudo para a realização deste sonho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto, por ter aceito me orientar, pela paciência, compreensão e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó pela orientação e ensinamentos antes e depois do seu afastamento para Espanha (Professor Visitante).

Aos meus co-orientadores, o Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho e à Prof.^a Dr.^a Raquel Maria Ferreira de Sousa pelos ensinamentos e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Química e, em especial, o Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci, a Prof.^a Dr.^a Renata Cristina de Lima, o Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz e o Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto pelo aprendizado durante as aulas.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC) em especial, o Prof. Dr. Valério Luiz Borges, o Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho, o Prof. Dr. Marcelo Braga dos Santos e ao Pós-doc Dr. Bruno Henrique Oliveira Mulina pelo aprendizado durante o desenvolvimento de projetos paralelos (laboratórios de sistemas mecânicos e de transferência de calor e massa).

Aos membros da banca de qualificação, os professores Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz e Dr. Osmando Ferreira Lopes, por terem aceito o convite e pelas valiosas contribuições para a melhoria da qualidade do presente trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura e laboratórios devidamente equipados.

À Receita Federal do Brasil pela parceria, a qual forneceu as amostras (cigarros apreendidos) utilizadas para o estudo durante o desenvolvimento deste projeto. À empresa Carbogás (Mauá-São Paulo), pela disponibilização do reator (gaseificador) e pela execução dos experimentos em planta piloto (gaseificação do resíduo de cigarro).

À Universidade Púnguè (Moçambique), pela bolsa de estudos concedida.

Ao FINEP pela bolsa de estudo, para o desenvolvimento do projeto FINEP – Rota 2030 intitulado “VOLTUBUS – Sistema de transporte público com veículos elétricos – Inteligência artificial no gerenciamento e controle da energia elétrica”.

À Secretaria de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (SEDE) e à FAPEMIG a partir da aprovação do projeto de pesquisa intitulado “Produção de energia térmica e elétrica a partir de resíduos sólidos: estruturação de uma usina termoquímica experimental no campus Glória da UFU”.

Ao Dr. Ivo Amildon Ricardo, pelo todo ensinamento e suporte para a melhoria de qualidade do trabalho e do meu desempenho.

À Dr^a. Valdilsaine Maria da Silva, pelo ensinamento e suporte durante a utilização do cromatógrafo.

Ao Dr. Eduardo Oliveira Marson pelos valiosos ensinamentos e acompanhamento na execução de experimentos.

Aos colegas dos laboratórios de Química Ambiental (LaQAmb) (Ivo Amildon Ricardo, Eduardo Oliveira Marson, Edna Argentina Alberto, Lucas Gustavo da Costa, Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua e Gabrielly Machado dos Santos) e de Transferência de Calor e Massa (LTCM) (Euclides Antônio Pereira de Lima, Evandro Samuel, Guilherme Queirós de Arcanjo Maciel, Bernardo Aguiar de Souza Penha e Samuel Lopes Carreira) pelo apoio na realização dos experimentos e no esclarecimento das dúvidas durante o trabalho.

Aos colegas Alegre Cadeado, Assumane Achuate, Daniel Sevene e Nélio Inoque pelo companheirismo e ajuda moral durante a formação.

"Não é da benevolência do padeiro, do açougueiro ou do cervejeiro que se espera que saia o jantar, mas sim do empenho deles em promover seu auto-interesse."

(Adam Smith)

RESUMO

A gaseificação de biomassa proveniente de resíduos de cigarros (contrabandeados e apreendidos) para a produção de gás de síntese e energia é uma opção ambientalmente sustentável. Assim, neste estudo foi feita a caracterização desse combustível derivado de resíduos (CDR) de cigarros, utilizando análises elementar, imediata, termogravimétrica e calorimétrica, visando conhecimento da composição, otimização do processo de gaseificação e a geração de gás de síntese. A caracterização desse CDR apresentou 9,6% (m/v) de umidade, 65,9% (m/m) de voláteis, 12,4% (m/m) de carbono fixo, 12,1% (m/m) de cinzas e um poder calorífico inferior (PCI) de $16,7 \text{ MJ kg}^{-1}$. Em seguida, foi feita a caracterização do gás proveniente da gaseificação desse CDR, tanto em escala laboratorial quanto em escala semi-industrial. Os principais componentes do gás de síntese tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto foram CO , H_2 e CH_4 . Também foi observado que em escala de laboratório, o aumento da temperatura de 480 para 585 °C aumentou os teores de componentes combustíveis de 7,6 para 20,4% (v/v) e, conseqüentemente, o PCI inferior de 2,7 para $5,8 \text{ MJ kg}^{-1}$. Os testes na planta semi-industrial foram inconclusivos devido à permeabilidade dos *Tedlar bags* utilizados para armazenamento e conservação do gás de síntese coletado na planta piloto. Todavia, baseado nos resultados em laboratório, o processo de gaseificação de cigarros apreendidos pode ser uma alternativa sustentável de geração de gases de síntese para fins energéticos.

Palavras-chave: Energia renovável; sustentabilidade; cigarros apreendidos; poder calorífico inferior; cromatografia gasosa, caracterização.

ABSTRACT

Gasification of biomass from cigarette waste (smuggled and seized) for the production of synthesis gas and energy is an environmentally sustainable option. Thus, in this study, this fuel derived from cigarette waste was characterized, using elementary, immediate, thermogravimetric and calorimetric analyses, aiming to understand the composition, optimize the gasification process and generate synthesis gas. The characterization of the biomass showed 9.6% (m/v) moisture, 65.9% (m/m) volatiles, 12.4% (m/m) fixed carbon, 12.1% (m/m) of ash and a lower heating value (LHV) of 16.7 MJ kg⁻¹. Next, the syngas from the gasification was characterized, both on a laboratory scale and in a semi-industrial plant. The main components of syngas at both laboratory and semi-industrial scales were CO, H₂ and CH₄. It was also observed that on a laboratory scale, increasing the temperature from 480 to 585 °C increased the content of combustible components from 7.6 to 20.4% (v/v) and, consequently, the LHV of 2.7 to 5.8 MJ kg⁻¹. Tests at the semi-industrial plant were inconclusive due to the permeability of the Tedlar bags used to store and conserve the synthesis gas collected at the pilot plant. However, based on laboratory results, the gasification process of seized cigarettes can be a sustainable alternative for generating synthetic gases for energy purposes.

Keywords: Renewable energy; sustainability; seized cigarettes; lower heating value; gas chromatography; characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Evolução de produção de cigarros lícitos (linha azul) e apreensões de cigarros ilícitos (linha laranja) entre os 2000 e 2020.	19
Figura 2 – Composição dos resíduos sólidos urbanos.	23
Figura 3 – Disposição final de RSU no Brasil no período 2010-2019, por tipo de destinação	25
Figura 4 – Esquema de um processo de gaseificação aplicado à resíduos sólidos.	31
Figura 5 – Diagrama de bloco de um cromatógrafo a gás típico.	40
Figura 6 – Cella de um detector de condutividade térmica (DCT). 1) Bloco metálico (aço); 2) Entrada de gás de arraste; 3) Saída de gás de arraste; 4) Filamento metálico (liga W-Re) aquecido; 5) Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento.	41
Figura 7 – Cella de um detector por ionização de chama (DIC).	42
Figura 8 – Amostras de CDRs (a) inicial; (b) após serem triturados por um estilete multiuso; (c) após trituração em um micro moinho de facas; (d) cargas de cigarros trituradas em escala industrial; (e) triturador e (f) big bags.	46
Figura 9 – Analisador Termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments).	48
Figura 10 – Equipamentos e instrumentos de medida para determinação do poder calorífico: a) amostra no cadinho, balança analítica (à direita) e cilindro de oxigênio (à esquerda); b) reservatório pressurizado; c) bomba calorimétrica IKA C-200 (por cima) juntamente com banho termostático TE-184 Tecnal (por baixo).	49
Figura 11 – Esquema da escala laboratorial de gaseificação.	51
Figura 12 – Gaseificação de amostras de cigarros de apreensão (a), queima de syngas (b) e monitoramento do material particulado (c) em planta semi-industrial de Carbogás.	52
Figura 13 – (a) Sacos de coleta tipo Tedlar de 1,0 L e Microseringas utilizadas para coleta e injeção de amostras gasosas; (b) Hamilton Gastight 1001, (c) Hamilton Gastight 1701.	54
Figura 14 – Foto do cromatógrafo FID/TCD Modelo SHIMADZU.	55
Figura 15 – TGA de resíduos de cigarro de apreensão com umidade e seca em estufa.	65
Figura 16 – PCI de amostras de cigarro.	66
Figura 17 – Cromatogramas do gás de síntese a 480 °C ((a) e (b)) e a 585 °C ((c) e (d)).	71
Figura 18 – Cromatogramas do gás de síntese não lavado (a) e (b) e lavado (c) e (d).	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análises imediata, elementar e poder calorífico de resíduos sólidos.....	28
Tabela 2 – Características da estação de tratamento de RSU.	38
Tabela 3 – Características de gases usados como fase móvel em cromatografia gasosa.....	42
Tabela 4 – Análises utilizadas para a caracterização físico-química dos resíduos de cigarro.	47
Tabela 5 – Método cromatográfico de análise segundo Silva et al (2021).	56
Tabela 6 – Volumes injetados no cromatógrafo para a elaboração da curva analítica.....	57
Tabela 7 – Entalpia de formação dos componentes presentes no gás de síntese.	59
Tabela 8 – Resultados de análise imediata de diferentes tipos de amostras de cigarro.	61
Tabela 9 – Análise imediata de biomassa de cigarro de apreensão e comparação com a literatura.	63
Tabela 10 – Análise elementar (% m/m) das amostras de cigarro em comparação com a literatura.	67
Tabela 11 – LD e LQ determinados para os diferentes analitos.	69
Tabela 12 – Sequência de eluição dos analitos presentes na amostra do gás de síntese.....	70
Tabela 13 – Composição química do gás de síntese (a 480 e 585 °C) do presente estudo em comparação com a literatura.....	72
Tabela 14 – Valores do PCI do gás de síntese do presente trabalho em comparação com a literatura.	74
Tabela 15 – Composição química do gás de síntese da indústria e do laboratório.....	77
Tabela 16 – Teste de permeabilidade dos Tedlar bags de 1 litro utilizados para o armazenamento de amostras de gás.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDR – Combustível Derivado de Resíduo
TCD– Detector por Condutividade Térmica
CG – Cromatografia Gasosa
FID – Detector por Ionização de Chama
FM – Fase Móvel
FD – Fator de Diluição
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
OMS – Organização Mundial de Saúde
PCI – Poder Calorífico Inferior
PFB– Polícia Federal do Brasil
PTFE – Politetrafluoretileno
RS – Resíduos Sólidos
RSU – Resíduo Sólido Urbano
TGA– Termogravimetria
WTE – *waste to energy*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	17
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Geral.....	20
1.1.2	Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Resíduos sólidos urbanos (RSU).....	21
2.2	Combustível derivado de resíduos (CDR).....	22
2.3	Gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU) no mundo e no Brasil	24
2.4	Caracterização físico-química dos resíduos sólidos	27
2.5	Gaseificação	30
2.6	Pirólise.....	32
2.7	Gás de síntese	33
2.8	Características do gás de síntese.....	36
2.9	Caracterização do gás de síntese por cromatografia gasosa	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	Reagentes	44
3.2	Equipamentos e materiais.....	44
3.3	Amostragem e preparo de amostras	44
3.3.1	Combustíveis derivados dos resíduos sólidos (CDRs).....	44
3.4	Análises químicas de resíduos de cigarro de apreensão	46
3.4.1	Análise imediata e termogravimétrica.....	47
3.4.2	Poder Calorífico Inferior	48
3.4.3	Análise elementar.....	49
3.5	Gaseificação da biomassa do resíduo de cigarro de apreensão	50
3.6	Análises cromatográficas	54
3.7	Curva analítica e linearidade	56
3.7.1	Limite de detecção (LD)	58
3.7.2	Limite de quantificação (LQ).....	58
3.8	Determinação do PCI do gás de síntese	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

4.1	Caracterização de resíduos de cigarro de apreensão.....	61
4.1.1	Análise imediata.....	61
4.1.2	Análise termogravimétrica.....	64
4.1.3	Poder calorífico inferior (PCI) da biomassa.....	66
4.1.4	Análise elementar.....	67
4.2	Análises cromatográficas do gás de síntese.....	68
4.2.1	Curva analítica e linearidade.....	69
4.3	Caracterização do gás de síntese gerado a partir da biomassa de resíduos de cigarro em escala laboratorial.....	70
4.4	Determinação do PCI do gás de síntese do presente trabalho em comparação com a literatura.	74
4.5	Caracterização do gás de síntese gerado na gaseificação da biomassa de resíduos de cigarro na planta piloto	76
5	CONCLUSÕES	80
6	REFERÊNCIAS	81
7	ANEXOS	94

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A energia nas suas diversas formas tornou-se essencial na vida do homem, pois garante a satisfação das necessidades básicas de conforto e de riqueza na sociedade. O desenvolvimento da sociedade é dependente da energia elétrica, tanto que, um dos objetivos da agenda das Nações Unidas é assegurar o acesso universal, confiável, moderno e a preços acessíveis a serviços de energia até 2030 (BELTRAME; NETO, 2017; FERREIRA et al., 2020; KOSCIEJEW, 2020). Da energia total fornecida no mundo em 2018, 81% era proveniente de combustíveis fósseis, 13,8% de energias renováveis e os restantes 5,2% de outras fontes (ASSOCIATION, 2020).

Embora os combustíveis fósseis representem a maior fonte de energia, seu uso contínuo pode ser uma ameaça ao meio ambiente devido à geração de gases de efeito estufa (dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O)). Além disso, esses combustíveis são uma fonte de energia não renovável, o que sugere a previsão de um cenário de uma crise energética sem precedentes devido ao esgotamento desses recursos (ASSOCIATION, 2020; BOT et al., 2022; RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2019).

Os meios de transporte (rodoviário, marítimo e aéreo), os quais utilizam combustíveis fósseis, são responsáveis por mais de 20% das emissões de CO_2 no mundo. Deste modo, tecnologias com baixas emissões de carbono devem ser desenvolvidas com uma rápida transição para fontes de energias renováveis a fim de minimizar os efeitos das atuais mudanças climáticas (TEZER et al., 2022).

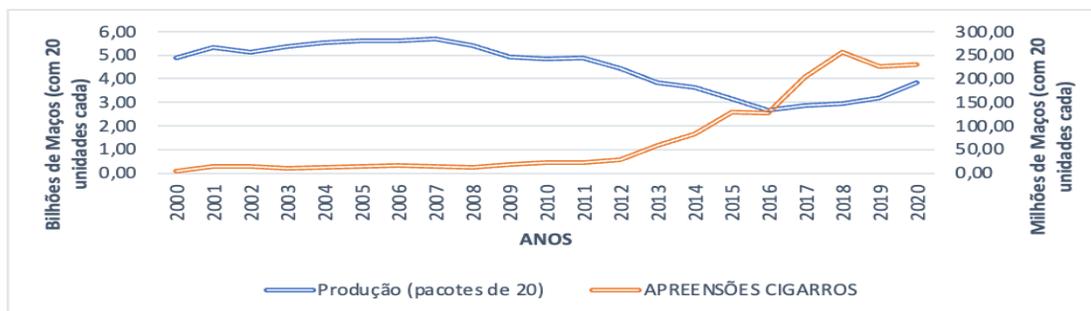
Embora em pequena escala, o setor de transporte tem atualmente avaliado a viabilidade de utilização de combustíveis alternativos aos fósseis, ou seja, aqueles com baixas emissões de gases poluentes, como é o caso do hidrogênio (H_2). Assim, é esperada uma maior demanda por esses combustíveis e geração de outros combustíveis sintéticos e a expectativa até 2050 é que todas as categorias de energias renováveis representem perto de 27% do consumo total de combustível para meios de transporte (LEPAGE et al., 2021; NOGUEIRA et al., 2020).

A conversão de diferentes matérias-primas constituídas por carbono, como biomassa proveniente dos resíduos sólidos (RS), é uma possível alternativa para gerar energia a partir dos seus produtos principais, como o gás de síntese, com maior destaque para H_2 , monóxido de carbono (CO) e CH_4 (MEI et al., 2020; RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2019). Diferentes tecnologias termoquímicas de conversão energética da biomassa como pirólise, liquefação e gaseificação têm

sido utilizadas devido à sua sustentabilidade na gestão integrada de RS (RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2019; TEZER et al., 2022). A gaseificação apresenta a possibilidade de gerar gás de síntese de alta qualidade. Além disso, a gaseificação é considerada um processo vantajoso por possuir maior capacidade térmica (opera a altas temperaturas) e eficiência em relação a combustão e pirólise. Todavia, a gaseificação da biomassa é uma tecnologia que ainda inspira mais estudos para tornar-se competitiva em termos de custos e sustentabilidade (MOTTA et al., 2018).

Outrossim, os cigarros contrabandeados e apreendidos também fazem parte de RS e, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), cerca de 9 a 11% dos cigarros consumidos no mundo são contrabandeados e o comércio ilegal de cigarros representa 11,6% do mercado global de cigarros, resultando em uma perda de receita governamental na ordem de US\$ 40,5 bilhões (CHAN et al., 2020a). Embora o consumo de cigarros contribua para elevados problemas de saúde (cardiovasculares, pulmonares, circulatórios e aumento do índice de neoplasias) e do meio ambiente, o Brasil é considerado o maior exportador e o segundo maior produtor de tabaco do mundo, também o nono maior consumidor de cigarros, pois aproximadamente 30 milhões de brasileiros são fumantes e na sua maioria (jovens e adultos de baixa renda) consomem cigarros contrabandeados (DORFMAN; FRANÇA; FRANÇA, 2017; SZKLO; IGLESIAS, 2021). Em 2018, a média de cigarros contrabandeados no mercado brasileiro chegou a 57%, com 276 milhões de embalagens. A crescente apreensão de cigarros contrabandeados no Brasil contribuiu para reduzir o contrabando de cigarros e aumentar significativamente a produção de cigarros lícitos no período de 2016 a 2020 (Figura 1). Assim, é notório que o contrabando desse produto prejudica a produção de cigarros lícitos e, conseqüentemente, reduz a captação de impostos (LAZZARI NICOLA; MARGARIDO; ASSIS SHIKIDA, 2022).

Figura 1- Evolução de produção de cigarros lícitos (linha azul) e apreensões de cigarros ilícitos (linha laranja) entre os 2000 e 2020.



Fonte: Adaptado de Lazzari Nicola, 2022.

A Portaria MF N° 282/2011 (Art. 2º) determina que a destinação dos cigarros e demais derivados de tabaco nacionais ou estrangeiros é destruição ou inutilização. Neste contexto, a incineração é frequentemente adotada. A incineração de grandes quantidades de cigarros ilegais apreendidos em diferentes fronteiras brasileiras não é economicamente e ambientalmente sustentável (BATISTA; SOUZA, 2023; MANFRIN et al., 2021), e isso sugere a necessidade de estudos avaliando formas ambientalmente amigáveis de destinação de cigarros apreendidos.

Cunha e Carvalho (2021) estudaram o tratamento e disposição final de RS visando à geração de energia em usinas termoquímicas e a pesquisa mostrou-se promissora como rota tecnológica para disposição final dos resíduos sólidos urbanos, tendo sido a melhor sugestão para resolução de aspectos técnicos, econômicos, ambientais e sociais do município de Boa Esperança-Espírito-MG-Brasil.

Neste contexto, este trabalho tem como foco avaliar a viabilidade de utilização de cigarros de apreensão da Receita Federal como biomassa para geração de energia térmica e elétrica pelo processo de gaseificação. Embora estudos avaliando a viabilidade de utilização de cigarros como biomassa para produção de energia tenham sido publicados (HAZBEHIEAN; MOKHTARIAN; HALLAJISANI, 2022; LUNGULEASA; SPIRCHEZ; FOTIN, 2017; MOREIRA; CRUZ, 2023; SANTOS JUNIOR; SANTOS, 2023), até onde sabemos, nenhum trabalho foi feito visando a caracterização simultânea da biomassa de resíduos de cigarros de apreensão e do gás de síntese gerado pelo processo de gaseificação para geração de energia térmica e elétrica. Portanto, este trabalho apresenta uma série de avanços importantes, tais como:

- Previsão da eficácia do processo de gaseificação da biomassa de cigarro através da caracterização dos gases de síntese e carbono fixo presentes no material;
- Previsão do rendimento do processo de gaseificação da biomassa de cigarro em reator de escala de laboratório e industrial;

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar a viabilidade do uso de resíduos de cigarros de apreensão para produção de gases de síntese por processo de gaseificação térmica visando à geração de energia.

1.1.2 Específicos

- Caracterizar através das análises imediata, termogravimétrica, elementar (CHNS-O) e poder calorífico inferior (PCI), a biomassa de resíduos de cigarro de apreensão antes da sua gaseificação;
- Avaliar a influência da temperatura no PCI e na composição do gás de síntese;
- Caracterizar através de análise cromatográfica gasosa, o gás de síntese gerado a partir da gaseificação do resíduo de cigarro de apreensão em escala de laboratório e em planta piloto;
- Comparar a composição do gás de síntese gerado a partir da biomassa de cigarro em escala de laboratório e em planta piloto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos sólidos urbanos (RSU)

Os RS são considerados uma fonte importante para o futuro das energias renováveis (TEZER et al., 2022) e podem ser definidos como qualquer lixo, material inútil, lodo (de uma estação de tratamento de água ou esgoto) ou outros materiais sólidos descartados contendo líquidos, semissólidos ou materiais gasosos provenientes das atividades comerciais, industriais, agrícola e domésticas (GHOSH et al., 2023; MARCHI; PIMENTEL; NASCIMENTO, 2022).

A Lei Federal 12.305 de 2 de Agosto de 2010, classifica os RSU quanto a sua origem e periculosidade:

- a) quanto à origem (i) resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas; (ii) resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana; (iii) resíduos sólidos urbanos: resíduos sólidos domiciliares e resíduos sólidos de limpeza urbana; (iv) resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: os gerados nessas atividades, excetuados os resíduos sólidos de limpeza urbana, dos serviços públicos de saneamento básico, de serviços de saúde, de construção civil e de transportes; se caracterizados como não perigosos, podem, em razão de sua natureza, composição ou volume ser equiparados aos resíduos domiciliares pelo poder público municipal; (v) resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: os gerados nessas atividades, excetuados os resíduos sólidos urbanos (domiciliares e de limpeza urbana); (vi) resíduos industriais: os gerados nos processos produtivos e instalações industriais; (vii) resíduos de serviços de saúde: os gerados nos serviços de saúde; (viii) resíduos da construção civil: os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis; (ix) resíduos agrossilvopastoris: os gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades; (x) resíduos de serviços de transportes: os originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira; (xi) resíduos de mineração: os gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios; b) quanto à periculosidade (i) resíduos perigosos (Classe I): aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental; (ii) resíduos não perigosos (Classe II): aqueles não enquadrados nas condições anteriormente mencionadas.

Segundo Maalouf e Mavropoulos (2022), cerca de um terço do total de RSU gerados no mundo não é coletado e a maior parte do que é coletado não é tratado de acordo com as ideias atuais de boa gestão (desenvolvimento sustentável). Como consequência do baixo índice de tratamento sustentável dos RSU, é esperado que até 2050 a geração desses resíduos aumente até à faixa de 26% a 45% em relação ao ano 2019 (com 2,7 mil milhões de toneladas) e, as emissões de

CO₂ aumentem até 60% (BENEDIKT et al., 2018; KAZA et al., 2018; MAALOUF; MAVROPOULOS, 2022). Para beneficiar o equilíbrio ambiental, os RS deveriam ser coletados e destinados a um local específico e/ou processados para serem reutilizados (LIMA et al., 2022), desafiando a sociedade moderna a tratá-los e dispô-los de forma seletiva.

A quantidade de resíduos produzidos deriva do aumento populacional e da concentração em espaços urbanos associados ao crescimento da oferta e da demanda por bens e serviços (DIKRIANSYAH, 2018; GHOSH et al., 2023; MAALOUF; MAVROPOULOS, 2022). A pesquisa do Ministério dos Recursos Naturais e Meio Ambiente (MRNMA) do Brasil revelou que em 2020, o volume de RSU gerado em todo o país foi superior a 61.000 toneladas/dia. Desse total, mais de 37.000 toneladas/dia e 24.000 toneladas/dia são gerados em zonas urbanas e rurais, respectivamente (GHOSH et al., 2023). Portanto, cada brasileiro gerou em média pouco mais de 1 kg de resíduos por dia. Além do acréscimo da quantidade, os resíduos produzidos atualmente passaram a abrigar em sua composição, elementos sintéticos e perigosos aos ecossistemas e à saúde humana (ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, 2019; ASSUNÇÃO et al., 2022; GHOSH et al., 2023). De acordo com a Norma brasileira ABNT NBR 10004/2004, o método de descarte final dos resíduos sólidos é selecionado após a avaliação da sua composição, a qual é baseada em análises químicas. Os resíduos que contêm RS são classificados de acordo com o seu conteúdo perigoso e as decisões quanto ao seu destino final pode envolver a disposição em aterros, incineração e reutilização (reciclagem e recuperação energética).

Os RSU são fontes de inúmeros hidrocarbonetos que podem ser convertidos em combustível e outras fontes de energia disponíveis através da utilização de diferentes tecnologias. Com o progresso da industrialização e otimização das tecnologias, os sistemas de tratamento dos RSU com vista a redução da sua quantidade mudaram gradativamente (ZHANG et al., 2018).

2.2 Combustível derivado de resíduos (CDR)

Desde a crise do petróleo de 1973, o CDR surgiu como fonte alternativa de combustíveis de baixo custo. Nos últimos 10 anos, houve um interesse crescente no setor de energia de CDR devido à problemas econômicos e ambientais (BOT et al., 2022). Além disso, a União Europeia criou política energética voltada para o tratamento e gestão de resíduos para dar um novo impulso ao uso e valorização desses resíduos. Vale ressaltar que, os RSU (com maior composição de

plásticos e papeis) têm um teor de carbono de cerca de 50–60% m/m o que significa que, o acúmulo de grandes quantidades destes resíduos no meio ambiente pode constituir uma ameaça devido à libertação de gases causadores do efeito estufa e, o lixo plástico, em específico, é atualmente um dos mais acentuados problemas à escala urbana e industrial (HERMOSO-ORZÁEZ et al., 2020).

Faz parte do CDR diferentes materiais com alto poder calorífico (em torno de 18 MJ kg^{-1}) que são selecionados de uma composição complexa de resíduos (SILVA, 2021).

O uso de CDR como fonte de energia pode resultar em alguns benefícios: (i) a substituição de combustíveis fósseis; (ii) o aumento da quantidade de eletricidade proveniente de fontes renováveis e (iii) os benefícios econômicos da redução das emissões de CO_2 (BIEN, 2021).

Qualquer componente para combustível pode ser uma substância que tenha um poder calorífico adequado (aproximadamente a 18 MJ kg^{-1}) e que não contenha componentes tóxicos. A composição do CDR é principalmente à base de carbono, onde cerca de 50-80% é de material plástico e papel e os restantes 20% de madeira, orgânicos e têxteis (BIEN, 2021; YANG et al., 2021). O CDR é uma inovação da tecnologia de transformação de resíduos em combustível criada pela trituração e secagem de resíduos combustíveis (FERREIRA et al., 2021; LU; TSAI; CHANG, 2017).

A seguir está o esquema da composição dos resíduos urbanos (fontes de combustíveis alternativos) e sua classificação.

Figura 2 – Composição dos resíduos sólidos urbanos.



Fonte: Adaptado de YANG et al., 2021

2.3 Gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU) no mundo e no Brasil

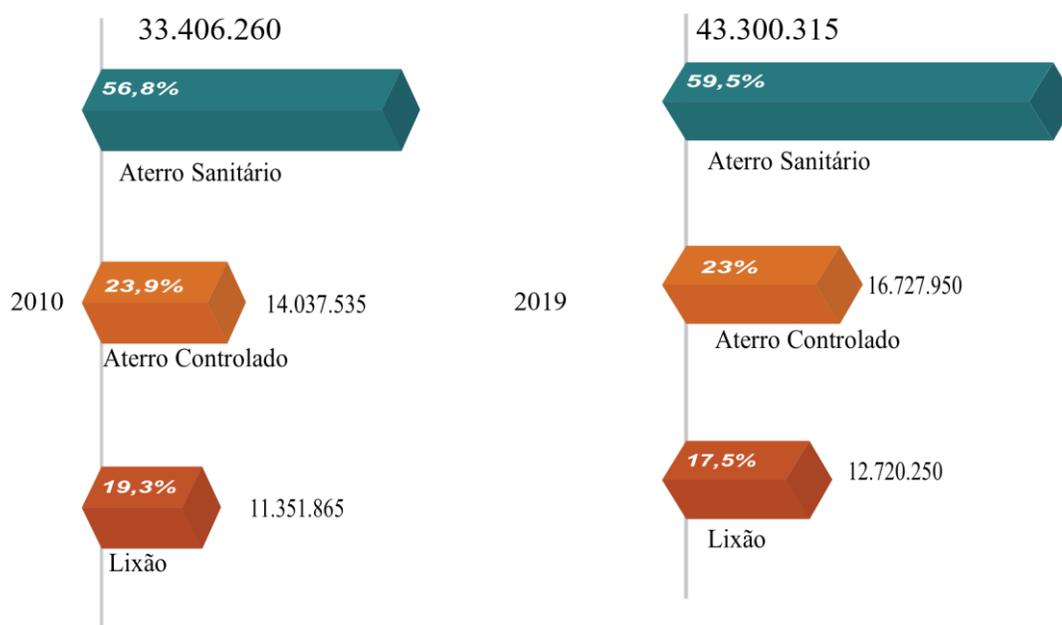
Atualmente, um dos maiores problemas ambientais é a geração de resíduos sólidos e sua má gestão. Estudos do Banco Mundial mostram que nas cidades, cada pessoa gera cerca de 0,74 kg/dia de RSU, e com o contínuo crescimento populacional e urbanização, é esperado que a produção anual de resíduos aumente em 70%, ou seja, passará de 2,01 bilhões de toneladas (nível de 2016) para 2,59 bilhões de toneladas em 2030 e para 3,40 bilhões de toneladas em 2050 (SANTOS et al., 2022). Segundo Sabol; Kiš; Kalambura (2022), com o surgimento da pandemia de COVID-19 (início de 2020), os hábitos das pessoas de todas as regiões do mundo mudaram e o uso obrigatório de máscaras de proteção aumentou a quantidade diária de lixo plástico em todo o mundo em aproximadamente 21.000 toneladas. Deste montante, 93%, 54% e 39%, não possuem destinação adequada em países de baixa, média e alta renda, respectivamente (ASSUNÇÃO et al., 2022; DE AGUIAR et al., 2021; SABOL; KIŠ; KALAMBURA, 2022). Na China, a geração de resíduos médicos e municipais ligados à pandemia de COVID-19 em hospitais foi seis vezes maior que o período anterior (antes da pandemia) (SWAMINATHAN, 2021). No Brasil, o aumento foi de 15-25% na produção de RS e um crescimento de 10 a 20 vezes na produção de resíduos hospitalares (SILVA, 2021; SWAMINATHAN, 2021).

Assim, sistemas e tecnologias de geração de energia com alta eficiência energética são relevantes para o futuro. Com o objetivo de evitar o aterro e outros destinos ambientalmente prejudiciais, a Agência Ambiental Europeia estabeleceu uma meta para reduzir o descarte de resíduos para 10% do total gerado até 2035, um compromisso estabelecido pela Diretiva 2018/850 da União Europeia (EU) em 2018 (SANTOS et al., 2022). Assim, dentre os 17 objetivos propostos pela Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, está a prevenção, redução, reciclagem e reuso como forma de gestão de RS visando minimizar os impactos negativos que esses resíduos causam no ambiente e na saúde humana (BENEDIKT et al., 2018; DE AGUIAR et al., 2021).

A disposição final é uma das alternativas ambientalmente adequadas previstas na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), desde que observadas as normas operacionais específicas para evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança (ABRELPE, 2020). Assim sendo, gerenciar adequadamente os resíduos sólidos é um desafio nas cidades brasileiras devido a inobservância das exigências da PNRS (CHAVES; SIMAN; SENA, 2020). De maneira geral, no Brasil, a maior parte dos RSU coletados é direcionada para aterros sanitários. E, entre 2010 e 2019,

a quantidade de RSU coletado e direcionado para aterro sanitário passou de 33 para 43 milhões de toneladas. Em paralelo, a quantidade de resíduos que segue para unidades inadequadas (lixões e aterros controlados) também aumentou de 25 para pouco mais de 29 milhões de toneladas (ABRELPE, 2020). Na Figura 3, é apresentada a quantidade de RSU e sua disposição final ao longo de uma década (2010 a 2019).

Figura 3 – Disposição final de RSU no Brasil no período 2010-2019, por tipo de destinação (ton./ano).



Fonte: Abrelpe, 2020

Em 2010, cerca de 58,4 milhões de toneladas de RSU foram coletadas no Brasil (Figura 3). Desse total, 56,8% foram depositados em aterro sanitário, dos quais 43,2% de forma inadequada (aterro controlado e lixões) (Figura 3). Já em 2019, cerca de 72,7 milhões de toneladas de RSU foram coletadas, sendo 59,5% depositados em aterro sanitário e 40,5% de forma inadequada (Figura 3) (ABRELPE, 2020). Isso mostra que, embora tenha havido uma redução em cerca de 2,7% da deposição inadequada (aterro controlado e lixões) dos RSU ao longo de 10 anos, 29,4 milhões de toneladas foram depositadas de forma inadequada ao longo desse período, constituindo um potencial risco à saúde pública e ambiental.

Além disso, dados atualizados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) (2021), revelam que cerca de 30 milhões de toneladas (correspondente a 40%) de RSU produzidos no Brasil são destinados anualmente a lixões e aterros controlados (TORRES; LANGE, 2022). Perante esta situação, no Brasil foi implementada a PNRS (Lei 12.305/2010) que estabelece instrumentos para implementar o princípio da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. Um dos princípios é o reaproveitamento dos RS no processo produtivo e outro é a reciclagem, que é o processo de transformação de resíduos que envolve a alteração de propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas e que dá origem a novos insumos ou novos produtos (ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, 2019).

A composição (qualitativa e quantitativa) dos resíduos sólidos pode variar de acordo com os hábitos alimentares, da localização geográfica, das mudanças climáticas e da situação econômica (ÁSPET et al., 2022; GHOSH et al., 2023; HAVILAH et al., 2022).

Em geral, a avaliação dos RSU é um pré-requisito importante para reduzir o custo de coleta de matéria-prima e evitar a escassez desta para promover o desenvolvimento saudável da indústria bioenergética (WANG et al., 2021). Além disso, a caracterização da biomassa para fins energéticos é fundamental porque pode afetar o plano de funcionamento da usina que os converte em eletricidade (HAVILAH et al., 2022).

O conhecimento da composição dos RS permite a seleção de processos de tratamento e técnicas de deposição final. Alguns desses parâmetros são: poder calorífico, pH, nitrogênio, potássio, fósforo, carbono, enxofre, sólidos totais e fixos, sólidos voláteis e umidade (ASSUNÇÃO et al., 2022; CARASCHI et al., 2019). A umidade e a granulometria da biomassa são fatores que também afetam a composição do gás de síntese, a conversão de carbono e a eficiência de gás frio (HAVILAH et al., 2022; MOTTA et al., 2018).

A variedade da biomassa pode ser classificada principalmente em três categorias tais como: natural (proveniente diretamente de plantas ou animais), residual (derivada de resíduos de diferentes atividades tais como agroindustriais, comerciais, domésticas entre outras) e de culturas energéticas (proveniente de culturas cultivadas especificamente para fins de produção de energia) (HAVILAH et al., 2022; UD DIN; ZAINAL, 2016).

2.4 Caracterização físico-química dos resíduos sólidos

A caracterização de biomassas visando a produção de energia demanda um pleno conhecimento das propriedades físico-químicas do combustível (HAVILAH et al., 2022). Portanto, a biomassa deve apresentar elementos que auxiliem na compreensão das propriedades determinantes para o seu uso bem como a variabilidade da sua composição para comprovar a viabilidade econômica, energética e ambiental (FILHO, 2020; SOUZA; ALVES, 2023). De acordo com Diego e Silva (2020), o conhecimento das características dos combustíveis sólidos é essencial para otimização dos processos de combustão de biomassa. A conversão termoquímica de biomassas em energia depende do tamanho das partículas da matéria-prima, do tipo de reator, do teor da umidade, da temperatura e de outros fatores (AHMAD et al., 2016; GENERATION, 2020; ZHOU et al., 2020).

Nas análises imediata e elementar são determinadas respectivamente, teores de umidade, materiais voláteis, cinzas, carbono fixo em percentagem de massa (% m/m) e elementares de carbono, cloro, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre contidos numa amostra e o poder calorífico determina a energia disponível por unidade de massa de combustível.

Na Tabela 2 são apresentadas as análises imediata, elementar e o poder calorífico de alguns RS disponíveis na literatura.

Tabela 1 – Análises imediata, elementar e poder calorífico de resíduos sólidos.

Combustíveis	Análise imediata (*% m/v; #% m/m)				Análise elementar (% m/m)					MJ Kg ⁻¹		Ref.
	Umidade*	Carbono fixo#	Voláteis#	Cinzas#	C	H	N	S	O	Seco em estufa	Seco ao sol	
	Palha do milho	11,6	18,3	80,0	2,1	n.i	n.i	n.i	n.i			
Amendoim	9,6	26,4	74,0	2,3	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	19,1	18,2	
Tamarindo	10,8	18,2	75,0	3,3	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	17,6	16,7	(1)
Maracujá	12,9	13,5	78,0	10,1	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	15,1	13,5	
Cupuaçu	14,6	21,2	68,0	9,1	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	18,8	17,8	
Vagem do feijão	12,0	16,1	78,0	3,3	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	16,3	16,0	
Casca de côco	9,9	8,8	68,5	13,2	44,0	4,8	0,5	0,0	50,6	n.i	15,1	(4)
Plástico PVC	0,1	13,8	76,1	10,1	35,5	4,6	0,0	0,9	0,0	18,2	n.i	(5)
Resíduos florestais de eucaliptos	7,3	11,4	65,7	22,9	32,3	4,5	0,7	n.i	n.i	17,5	n.i	(2)
Pelotas de abeto	9,5	n.i	n.i	0,3	43,7	5,5	0,7	0,0	40,3	18,2	n.i	(3)
Madeira de faia	7,9	n.i	n.i	2,3	42,7	5,7	0,6	0,0	41,2	18,0	n.i	

(¹) Diego;Silva (2020); (²) Vissotto et al.(2012); (³) Poláčik et al (2021); (⁴) Marcelino (2017); (⁵) Filho (2020); n.i- não informado.

Baseado nos valores dos parâmetros analisados (Tabela 1), os diferentes tipos de biomassas podem ser utilizados para conversão termoquímica. Segundo Marcelino (2017), o ideal é que a biomassa apresente teor de umidade $< 20\%$ m/v, voláteis entre 75 a 90% m/m (50 a 80% m/m para biomassa de resíduos vegetais) e teor de cinzas entre 0,1 a 15% m/m. Vale ressaltar que apesar do teor de cinzas da biomassa de resíduos florestais estar fora da faixa (22,90 % (m/m)), os demais parâmetros analisados mostram a sua viabilidade de uso para fins energéticos.

Embora a conversão termoquímica da biomassa para fins energéticos seja promissora, é importante que sejam garantidas as condições técnicas favoráveis para a redução da umidade a partir da secagem, uma vez que um maior poder calorífico é gerado quando a biomassa é seca em estufa quando comparado ao sol (Tabela 1).

A gaseificação da biomassa proveniente de diferentes fontes de RS para geração de energia é sustentável para atender as necessidades das atuais gerações e permitir melhores condições de vida e atendimento das necessidades das gerações futuras sem comprometer a qualidade ambiental. Porém, para serem destinados a fontes energéticas, devem pertencer à classe dos resíduos não perigosos, classificados de acordo com a Norma Brasileira (NBR 10.004/2004) como resíduos de classe II.

A Norma Brasileira (NBR 10.004/2004) classifica os resíduos em dois grupos:

Resíduos Classe I – Perigosos: são caracterizados por apresentarem propriedades de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade e, podem apresentar riscos à saúde pública e contribuir para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Resíduos classe II – Não perigosos e divididos em dois subgrupos, II A e II B, que se diferenciam em relação à sua característica de solubilidade em água. Resíduos de subgrupo II A apresentam propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Os resíduos de subgrupo II B são quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

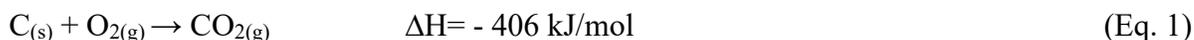
Assim, a gaseificação é uma alternativa promissora para cidades pequenas, como no Brasil, onde a produção diária de RSU pode variar de 20 a 100 toneladas dia^{-1} e considerando que 97% das cidades brasileiras têm menos de 200 mil habitantes e, que a distância entre essas cidades pode ser mais de 50 km (FERREIRA et al., 2021).

2.5 Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica que consiste na transformação de material orgânico sólido em produtos gasosos chamados gases de síntese, os quais são constituídos principalmente por CO, H₂, CH₄, biocarvão, cinzas e alcatrão (TEZER et al., 2022). Este processo de combustão parcial de matéria-prima à base de carbono é tratado a temperaturas ≥ 800 °C na presença de agentes gaseificantes como ar, vapores, CO₂ ou mistura destes componentes (KUMAR; SAINI; BHASKAR, 2020). A complexidade da composição dos RS no processo de gaseificação faz com que a razão H₂/CO no gás de síntese bruto não seja razoável (o gás de síntese produzido para fins energéticos deve apresentar a razão H₂/CO ≥ 1) para determinada aplicação) porque esse processo é acompanhado por geração de alcatrão e de outros subprodutos. Além disso, os elementos N e S presentes nos RS na sua maioria são transformados em contaminantes NO_x e SO_x (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2020a; TEZER et al., 2022; ZHANG et al., 2018). Durante o processo de gaseificação térmica da biomassa, à medida que a temperatura aumenta, várias reações exotérmicas (Eq. 1, 2 e 6) e endotérmicas (Eq.3-5) ocorrem nas zonas de oxidação e/ou de redução, favorecendo a produção de H₂, CO e CH₄ (HAVILAH et al., 2022; TEZER et al., 2022). Em paralelo, se observa a redução dos teores de gases N₂, CO₂ e O₂ provenientes do agente gaseificante (ar).

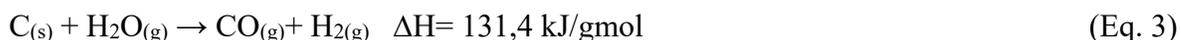
Os mecanismos de gaseificação da biomassa podem ser representados pelas seguintes reações químicas (Eq. 1-6):

a) Zona de oxidação

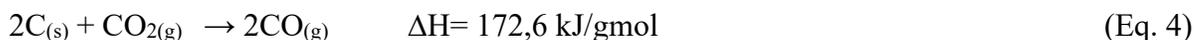


b) Zona de Redução

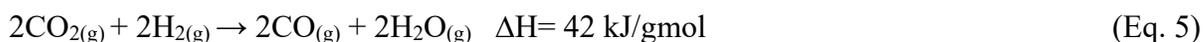
Reação de água-gás



Reação de Boudouard



Reação de deslocamento água-gás



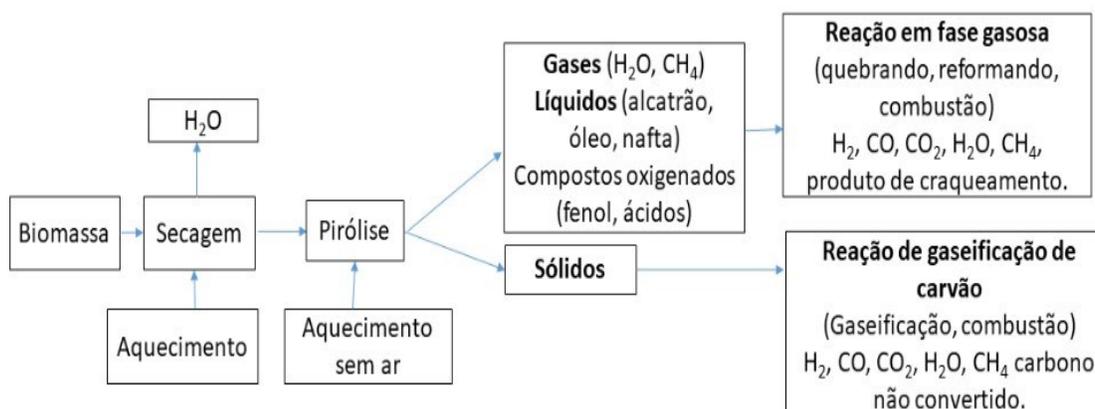
Reação de formação de metano



Embora a gaseificação seja um processo exotérmico (Eq. 1, 2 e 6), também ocorrem algumas reações endotérmicas (Eq. 3-5) devido ao aquecimento necessário para a decomposição dos reagentes (RS). A gaseificação envolve a exposição de resíduos a altas temperaturas para decompor as moléculas em seus elementos na presença de pequenas quantidades de ar ou oxigênio, produzindo um gás final chamado gás de síntese. Contudo, quando a gaseificação é realizada à temperaturas mais baixas (800-1000 °C), o gás combustível obtido é chamado de gás de produto ou gás produtor e pode ser composto de H₂, CO, CO₂, CH₄, baixas quantidades de hidrocarbonetos e outros contaminantes (DE OLIVEIRA et al., 2023; MOTTA et al., 2018; RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2019).

Na Figura 4 é apresentado um resumo esquemático de um processo de gaseificação aplicado à resíduos de uma forma geral.

Figura 4 – Esquema de um processo de gaseificação aplicado à resíduos sólidos.



Fonte: Adaptado de Tezer, 2022.

O gás de síntese obtido pelo processo de gaseificação apresenta um diferencial qualitativo em relação ao gás de processo de pirólise e pode ser aplicado diretamente em turbinas a gás para obter eletricidade (TEZER et al., 2022). No entanto, o gás deve atender a determinados requisitos de qualidade, parâmetros relacionados ao seu poder calorífico, concentração de componentes e

impurezas, para evitar entupimento, deposição, corrosão e erosão de equipamentos usados na transformação do calor em energia elétrica (DE OLIVEIRA et al., 2023; GAO et al., 2018).

O processo de gaseificação é aplicável para biomassas que possuem um teor de umidade inferior ou igual a 20% m/v (PFEIFER; KOPPATZ; HOFBAUER, 2011). Para matérias-primas de biomassa que possuem umidade na faixa de 25 a 60% m/v, o seu uso direto no gaseificador pode resultar em grandes quantidades de perdas de energia. Portanto, é recomendado que as biomassas sejam pré-aquecidas ou secas para atingir teores de umidade entre 10 e 20% m/v antes do seu uso no gaseificador. A primeira etapa da gaseificação é a pirólise ou desvolatilização das partículas de biomassa (inicia próximo de 300 °C) e produção de vapores e carvão, seguida pelo craqueamento e reforma dos voláteis (AHMAD et al., 2016; ASSUNÇÃO et al., 2022).

2.6 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico (tipicamente endotérmico) que ocorre na ausência completa de oxigênio (com a volatilização, desidratação, desidrogenação e descarboxilação de orgânicos), no qual a biomassa é aquecida por uma fonte de calor externa em temperaturas entre 400 e 800 °C. Os produtos gerados neste processo podem ser sólidos, líquidos e gasosos. A parte sólida consiste basicamente em cinzas e carbono, a parte gasosa é composta por CO, CO₂, H₂ e CH₄ e a líquida, é chamada de bio-óleo (ABDALLAH; NI; SIMSON, 2020; SILVA, 2021; LI; LI; SHAO, 2022; LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI, 2015).

O rendimento e a composição química dos produtos de pirólise dependem das propriedades da matéria-prima, da temperatura do processo e da taxa de aquecimento (LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI, 2015). Portanto, a temperatura é diretamente proporcional à fração gasosa. Rendimentos maiores de óleo podem ser obtidos em temperaturas mais baixas e taxa de aquecimento rápida (SILVA, 2021; LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI, 2015).

De acordo com os métodos de aquecimento, a pirólise pode ser classificada em convencional (opera a altas temperaturas) e micro-ondas (opera a baixas temperaturas). A pirólise convencional, por operar em altas temperaturas (maior gasto de quantidade de calor) e demandar consumo de energia secundária, tem uma baixa taxa de utilização em relação à pirólise de microondas que é amplamente utilizada para recuperar e utilizar biomassa e outros resíduos orgânicos (LI; LI; SHAO, 2022).

A pirólise é frequentemente otimizada para a produção de bio-óleo para ser usado como combustível ou outros produtos químicos, enquanto o biocarvão é considerado um subproduto da pirólise. O rendimento de biocarvão sólido aumenta com a diminuição da temperatura do forno, enquanto o de produtos gasosos aumenta com o aumento da temperatura (ABDALLAH; NI; SIMSON, 2020).

A conjugação dos processos termoquímicos pode contribuir na melhoria da qualidade do gás de síntese e gerar pouco alcatrão. Portanto, um reator acoplado a pirólise e gaseificação, pode gerar gás de síntese de alta qualidade (rico em hidrogênio e pouco alcatrão) e, as condições preferenciais são alcançadas a 1000 °C e pressão atmosférica. Nestas condições, a soma da concentração de CO e H₂ pode ser de 98,8 % (m/v) do gás de síntese. Na parte de gaseificação, o H₂ pode chegar a mais de 61% m/v e a conversão total de carbono pode chegar a 99,08 % m/v (ZENG; XIAO; YUAN, 2021).

2.7 Gás de síntese

A demanda mundial de energia está aumentando devido à rápida industrialização e urbanização. Embora cerca de um quarto da população mundial dependa dos combustíveis tradicionais como petróleo, gás natural, carvão, esterco animal e querosene, o uso desses combustíveis constituem uma ameaça para o planeta devido à emissão de gases de efeito estufa (SILVA, 2021; DENG et al., 2022; MONIR et al., 2020).

Diante disso, o gás de síntese, também chamado de gás produtor ou gás de madeira, é principalmente uma combinação de CO, H₂, CH₄, pequena fração de CO₂ e outros hidrocarbonetos leves (C₁-C₆). Esse gás é uma matéria-prima química alternativa à combustíveis fósseis e promissora que também pode fornecer calor e energia de forma sustentável. Mesmo assim, o gás de síntese pode ter diferentes tipos de contaminantes, como compostos de nitrogênio, de enxofre e de alcatrões. O gás de síntese pode ser produzido pelo processo de gaseificação de um combustível contendo carbono, como biomassa, gás natural, petróleo pesado e carvão (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2020a; KOUSHESHI et al., 2020; XU et al., 2019).

O gás de síntese derivado da gaseificação da biomassa pode conter alcatrão, fuligem, carvão, cinzas e alguns gases residuais que podem comprometer a eficácia na sua aplicação (HAVILAH et al., 2022; RAHIM et al., 2022; YANG et al., 2021). Assim, a purificação adicional desse gás pode ajudar na redução de teores de impurezas e, conseqüentemente, melhoria na

qualidade. Portanto, a quantificação dos principais componentes do gás de síntese por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica ou ionização por chama (do inglês, Thermal Conductivity Detector/Flame Ionization Detector (GC- TCD e FID) tem se destacado bastante na atualidade como técnica analítica fundamental (CHAN et al., 2020b).

Devido ao seu alto valor calórico, o gás de síntese pode ser usado como fonte de energia para geração de eletricidade, em turbinas de motores a gás, para a operação de células de combustíveis ou para produção de biocombustíveis e outros produtos químicos como metanol e gasolina (GAO et al., 2018).

O rendimento e composição química do gás de síntese depende de vários fatores tais como: as propriedades (arranjos estruturais, condutividade e propriedades dielétricas) da matéria-prima da biomassa, umidade, tamanho das partículas, temperatura do processo, taxa de aquecimento, tipo de reator, manuseio da matéria-prima (alimentação manual pode inibir na produção do gás de síntese) e relação entre o vapor e a matéria-prima (SILVA, 2021; FILHO; COELHO; PERECIN, 2022; MATSAKAS et al., 2017). A razão entre o hidrogênio e o monóxido de carbono (H_2/CO) varia devido a diferentes composições das matérias-primas utilizadas e dos agentes de gaseificação utilizados. Portanto, a baixa relação entre H_2 e CO ($H_2/CO < 1$) indica que esse biogás gerado deve ser processado antes de ser classificado como gás de síntese. Para ser classificado como gás de síntese, o teor de CO deve ser inferior a 20% m/v e valor de aquecimento superior a 10 MJ Nm^{-3} (SILVA, 2021; HU et al., 2021). Assim, para a geração sustentável de energia, o gás de síntese de razão $H_2/CO \geq 1$ é adequado quando comparado àquele de razão $H_2/CO < 1$. Portanto, quanto maior for a razão de H_2/CO obtido no processo de gaseificação, menores serão os custos de obtenção do hidrogênio a partir do gás de síntese (EMBRAPA, 2014). Além disso, o gás de síntese que apresenta maior teor de H_2 produzido de fontes renováveis possui maior poder calorífico inferior (PCI) e sua combustão liberta principalmente água e calor, sendo assim considerado um combustível limpo (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2020b).

A escolha da matéria-prima para fins energéticos por processos termoquímicos depende da disponibilidade, do custo e do uso do gás de síntese. No caso de matérias-primas sólidas como biomassa, é requerido um grande investimento no ajuste do processo de gaseificação e do próprio gás de síntese antes da sua utilização na geração de produtos de valor agregado (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2020a).

A composição gravimétrica encontrada nos RSU da sociedade brasileira é de 45,3% m/m de matéria orgânica, 5,6% m/m de têxteis, couros e borracha, 2,3% m/m de metais, 2,7% m/m de vidro, 16,8% m/m de plástico, 10,4% m/m de papel e papelão, 1,4% m/m de embalagem multicamada, 14,1% m/m de rejeitos e 1,4% m/m de outros materiais. Essa composição possibilita a obtenção (por gaseificação) de gás de síntese com a seguinte composição química: CO em uma concentração que varia de 8 a 25% m/v, H₂ de 13 a 15% m/v, CH₄ de 3 a 9 %, CO₂ de 5 a 10%, N₂ de 4 a 54% (m/v) e vapor de água (H₂O) de 10 a 15 % (m/v) (FILHO; COELHO; PERECIN, 2022).

Outrossim, a gaseificação de RSU com fração plástica misturada à biomassa permite a produção de gás de síntese com maior potencial energético (HERMOSO-ORZÁEZ et al., 2020). Hermoso-Orzáez e colaboradores (2020), avaliaram a viabilidade técnica e econômica da gaseificação térmica para produção de gás de síntese (de baixo valor de aquecimento) com maior potência energética (mais de 5 MJ Nm⁻³) produzido em misturas de até 20% (m/v) de resíduos plásticos. Os testes de gaseificação dessas misturas (resíduos plásticos com biomassa) foram realizados em um reator “afogado” de leito fixo a jusante, a temperaturas de aproximadamente 800 °C.

Hlina e colaboradores (2014b), avaliaram a produção do gás de síntese de alta qualidade com alto teor de CO e H₂ (aproximadamente a 90% (m/v)) e teor insignificante de alcatrão a partir da gaseificação por plasma de madeira, resíduos plásticos e óleo de pirólise. A alta qualidade do gás produzido foi expressa por parâmetros extremos do plasma usado (composição, temperatura muito alta e baixa vazão mássica). Os autores usaram uma tocha de plasma com potência de arco de 100–110 kW a temperatura muito alta (18.000 K) e baixa taxa de fluxo de massa (em torno de 0,3 g/s H₂O + 0,2 g/s Ar). A razão entre a potência líquida do arco e a vazão mássica de plasma foi até 200 MJ kg⁻¹ em um regime padrão que é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que no caso de outras tochas de plasma térmico usadas para gaseificação.

O gás de síntese é acompanhado de alcatrão (com concentrações que variam dependendo da matéria-prima e condições termoquímicas) e outros subprodutos e, o seu valor de utilização direta pode ser menor (DE OLIVEIRA et al., 2023; TEZER et al., 2022; ZHANG et al., 2018).

Embora vários métodos que usam gás de síntese permitem uma certa quantidade de alcatrão, a sua concentração não deve exceder 100 mg/m³ para geração de energia elétrica ao usar motores

a gás e, requisitos ainda mais rigorosos são impostos às células de combustível de última geração, especialmente com membranas de troca de prótons (GLAZOV, 2019).

Com vista a reduzir a concentração do alcatrão no gás de síntese, aditivos metálicos são utilizados como catalisadores à base de Ni os quais podem promover a decomposição de alcatrão e aumentar o rendimento e a qualidade do gás de síntese (SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015; SILVA et al., 2012). Na combinação do Ni como catalisador e temperatura de 850 °C, pode ser produzido um gás de síntese com menor teor de alcatrão com concentrações de hidrogênio de 36,8% (v/v) e de monóxido do carbono de 15,3% (v/v) e, a eficiência do gás frio e a taxa de conversão do carbono podem chegar a 70,2% e 87,2%, respectivamente (WU et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

Nos últimos anos, verificou-se o empenho das indústrias e pesquisadores no aproveitamento energético e sustentável dos RSU (FERREIRA et al., 2021). Ainda assim, estudos relacionados com a caracterização do gás de síntese (gerados em bancadas laboratoriais e em planta piloto) derivado da gaseificação de diferentes RSU são escassos. A caracterização simultânea dos RS e do gás de síntese é relevante, visto que, pode contribuir na aplicação deste gás em larga escala (doméstica e industrial) com segurança, desde que previamente seja conhecido a composição deste gás, impactos ambientais e econômicos da sua utilização. Portanto, o conhecimento da composição química e características do gás de síntese derivado de diferentes RS é fundamental.

2.8 Características do gás de síntese

Segundo Filho (2020), a composição elementar do gás de síntese é característica fundamental e de extrema importância e, constitui a base para a análise de processos de obtenção e aplicação. Como mencionado por TEZER e colaboradores (2022), o gás de síntese é constituído principalmente por CO, H₂, CH₄ e CO₂, cuja proporção varia em função de vários fatores com destaque para a matéria-prima, temperatura de gaseificação, pressões de gaseificação e razões molares O₂/H₂O. Neste contexto, sucede que (HAVILAH et al., 2022; HU et al., 2021):

- o gás de síntese de alto valor calórico é produzido a partir de biomassa com altas proporções de celulose + hemicelulose/lignina,
- o aumento da pressão de gaseificação promove a formação de CH₄ enquanto inibe a formação de H₂ e CO no gás de síntese sob diferentes temperaturas;
- o aumento da temperatura de gaseificação leva a um aumento dos teores de H₂ e

CO e diminuição do teor de CH₄ e;

- a proporção de oxigênio/vapor de água indica que o aumento do teor de umidade no agente de gaseificação resulta significativamente no aumento dos teores de H₂ e de CH₄ no gás de síntese.

Importa referir que, uma das características do gás de síntese de alta qualidade é a presença de baixo teor de alcatrão (0,1-1,2 g/Nm³) (QUITETE; SOUZA, 2014) e CO₂ (8-10% v/v) (VIANA, 2015), alto teor de CO e de H₂ (razão H₂/CO ≥ 1) e, esta qualidade pode ser verificada pela estabilidade da chama e da temperatura de combustão do gás de síntese (HAVILAH et al., 2022; ZHANG et al., 2018).

Embora o gás de síntese obtido pelo processo de gaseificação possa ser aplicado diretamente em turbinas a gás para obtenção de eletricidade, este deve atender a certos requisitos de qualidade, tais como os parâmetros relacionados ao seu poder calorífico, concentração dos principais componentes (CO, H₂, CH₄, CO₂ e N₂, cujas concentrações variam de acordo com o material processado e das condições do processo operacional) e impurezas para evitar entupimentos, deposições, corrosão e erosão dos equipamentos (DE MENEZES NETO; ALVES; CARVALHAES, 2017; DE OLIVEIRA et al., 2023).

O produto de gaseificação dos RSU é um gás de síntese, que consiste em uma mistura de CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂ e CH₄ (TEZER et al., 2022). Porém, este gás não pode atender as necessidades da sua aplicação devido às impurezas (umidade e ácidos pirolenhosos) (DE MENEZES NETO; ALVES; CARVALHAES, 2017). O gás de síntese é considerado limpo e adequado para aplicação, quando a sua composição for uma mistura de CO, CO₂, H₂, N₂ e H₂O (DE OLIVEIRA et al., 2023; GAO et al., 2018).

Na Tabela 2 são apresentadas as principais características estimadas para a estação de tratamento de resíduos e geração de energia, composto pelos parâmetros das três partes: linha de processamento de RSU, reator termoquímico e geração de energia elétrica.

Tabela 2 – Características da estação de tratamento de RSU.

Parâmetros	Valor	Unidade
(i) Linha de processamento de RSU		
Tempo de funcionamento	10,0	h
Fluxo de entrada	5.500	Kg h ⁻¹
Tamanho de partícula de entrada de RSU	Natural	
Umidade de entrada do RSU	50,0	% m/v
Fluxo de saída	3.005,6	kg h ⁻¹
Granulometria final do CDR	25,0	mm
Umidade final do CDR	15,0	% m/v
Densidade do CDR	250,0	kg m ⁻³
(ii) Reator termoquímico		
Consumo diário de CDR	30.055,9	kg
Tempo de operação	24,0	h
Fluxo de massa de CDR	1.252,3	kg h ⁻¹
Volume de gás produzido	2.736,4	Nm ³ h ⁻¹
Massa de gás produzido	3.218,3	kg h ⁻¹
Ashe + Particulado + Calcário	340,0	kg h ⁻¹
(iii) Geração de energia elétrica		
Energia instalada	1.000,0	kW
Eficiência da caldeira	95,0	%
Eficiência da turbina	99,0	%
Fator de capacidade	95,0	%
Consumo elétrico total da planta	211,0	kW

Fonte: Adaptado de DE Menezes Neto; Alves; Carvalhaes (2017).

Uma estação de tratamento de RS com características semelhantes às descritas na Tabela 2 é uma alternativa para a geração do gás de síntese com composição química e poder calorífico viáveis para sua aplicação.

Segundo Infiesta e colaboradores (2019), CDR é uma forma processada dos RSU, a qual engloba a redução significativa de tamanho, secagem, peneiramento, classificação, separação de metal e vidro. Este pré-processamento pode alterar significativamente a composição do resíduo, reduzindo o teor de metal, vidro e umidade e, aumentar o conteúdo volátil do CDR, tornando a matéria-prima mais homogênea (SILVA, 2021).

Havilah e colaboradores (2022) e Otto; Kempka (2020), avaliaram a composição e qualidade do gás de síntese obtido em processos termoquímicos, e, verificaram que variam com a temperatura, características da biomassa, teor de umidade, razão de equivalência, tamanho de partículas e do meio. Foi observado que em um gaseificador estratificado de 30 kW durante a gaseificação de pellets de madeira de 5 kg h^{-1} , na razão de equivalência de 0,3 a 0,45, teor de umidade de 9 a 11% (m/v) com circulação interna de gás foi possível gerar $12 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ de gás com poder calorífico de 5 MJ Nm^{-3} e concentração de CO e H_2 de 20% (v/v).

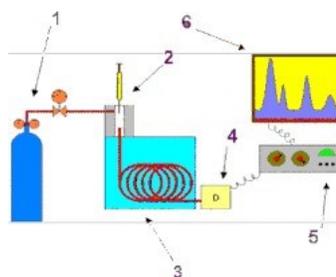
2.9 Caracterização do gás de síntese por cromatografia gasosa

Filho (2020) propõe o uso de cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica ou ionização por chama (do inglês, *Thermal Conductivity Detector/Flame Ionization Detector* (TCD/FID)) para analisar a composição química de um gás de síntese derivado de RSU e, posteriormente, determinar por meio de cálculos estequiométricos e primeira lei da termodinâmica, o seu poder calorífico.

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para análises qualitativas e quantitativas de muitas substâncias em uma mesma amostra que, depois de separadas, chegam ao detector e geram um sinal em um sistema de registo e tratamento dos dados (MAIA, 2014). Em cromatografia gasosa, o componente de uma amostra vaporizada é separado como resultado da distribuição diferencial entre duas fases (móvel e estacionária). Ao realizar uma separação por essa técnica, a amostra é injetada na cabeça de uma coluna cromatográfica onde a eluição é provocada pelo fluxo de uma fase móvel gasosa inerte (SKOOG, DOUGLAS, HOLLER, JAMES, CROUCH, 2016). Segundo Augusto (2018), o processo de separação dos componentes de interesse em amostras pela

fase móvel (FM), onde uma corrente gasosa passa de forma contínua pela coluna cromatográfica chama-se eluição. Na eluição, a amostra é vaporizada e introduzida em fluxo de um gás de arraste (FM). Esse fluxo de gás contendo a amostra vaporizada passa pela coluna que contém a fase estacionária (FE) e ocorre a separação da mistura em função do aumento da temperatura. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados. A Figura 5 ilustra o esquema de um cromatógrafo gasoso.

Figura 5 – Diagrama de bloco de um cromatógrafo a gás típico.



Fonte: Augusto, 2018

Conforme apresentado na Figura 5, a análise cromatográfica inicia-se com a pressurização do reservatório do gás de arraste (hélio foi utilizado nesta pesquisa) (1). Em seguida, a amostra é colocada no injetor (2) onde é vaporizada e entra em contato com a FM. A amostra é transportada pelo gás de arraste através do interior da coluna e aquecida pelo forno (3) onde ocorre a separação dos componentes da amostra. Os componentes da amostra chegam aos detectores (4) que determinam os picos de interesse e geram sinais (5). Esses sinais são recebidos pelo amplificador de sinal e registrados em forma de um cromatograma (6).

- **Gás de arraste**, dependendo da compatibilidade do detector; geralmente são empregues os gases H_2 , He e N_2 .
- **Injetor (vaporizador) da amostra** é um bloco metálico que contém um septo de borracha de silicone no qual as amostras são injetadas. Este está conectado à coluna cromatográfica e à alimentação do gás de arraste.

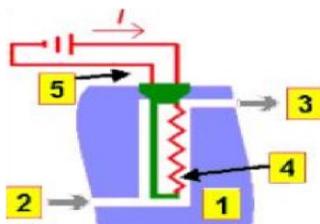
- **Coluna cromatográfica** é uma seção longa de forma empacotada ou capilar, que pode ser de sílica fundida, aço inoxidável, alumínio, vidro, etc, cujas paredes internas são recobertas com um filme fino (fração de μm) de FM líquida ou sólida.
- **Forno** é onde a amostra é vaporizada a temperaturas que variam em função da composição da matriz e metodologia aplicada.
- **Detectores** são dispositivos que indicam e quantificam os componentes da amostra separada pela coluna. Embora existam vários tipos de detectores em CG, para este estudo foi utilizado um CG equipado com dois detectores (Condutividade Térmica - DCT e Ionização em Chama - FID):

Detector por Condutividade Térmica (DCT)

O funcionamento do TCD é baseado na velocidade de transferência de calor (do corpo quente para corpo frio) de forma proporcional. Nessa transferência, ocorre a variação da temperatura dos fios aquecidos eletricamente no detector devido a condutividade térmica do gás que flui ao redor deles (AUGUSTO, 2018; SILVA, 2021).

Durante o funcionamento do CG, um filamento metálico muito fino (de tungstênio (W), ouro (Au) ou liga W-(rênio) Re) do TCD é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. Este filamento fica montado dentro de um orifício em um bloco metálico (cela), aquecido à uma temperatura mais baixa que aquela do filamento, por onde o gás de arraste proveniente da coluna passa continuamente (Figura 6).

Figura 6 – Cella de um detector de condutividade térmica (DCT). 1) Bloco metálico (aço); 2) Entrada de gás de arraste; 3) Saída de gás de arraste; 4) Filamento metálico (liga W-Re) aquecido; 5) Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento.



Fonte: Augusto, 2018

O TCD é um detector pouco sensível à concentração do soluto no gás de arraste, cuja quantidade mínima detectável de um modelo moderno (para propanol por exemplo) é aproximadamente 400 pg/mL ($400 \cdot 10^{-12}$ gramas/mL) e a faixa linear é de 10^6 .

A Tabela 3 mostra os valores de condutividade térmica de diversos gases usados em cromatografia gasosa (CG) como FM.

Tabela 3 – Características de gases usados como fase móvel em cromatografia gasosa.

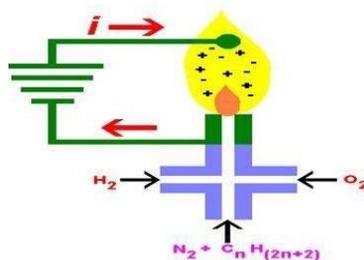
Gases	Condutividade térmica a 100 °C (MJ.s.K ⁻¹)	Viscosidade a 100 °C (uPa.s)
Argônio	20,9	27,0
Dióxido de carbono	20,5	18,9
Hélio	162,0	22,8
Hidrogênio	205,0	10,3
Nitrogênio	30,5	20,8

Fonte: (Maia, 2014)

Detector por ionização em chama (DIC)

FID tem como princípio de funcionamento a queima ou oxidação de compostos (orgânicos/hidrocarbonetos) através de uma chama cujo combustível primário é o hidrogênio, que em uma reação completa produz íons, consequentemente, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade e fica contida entre dois eletrodos polarizados (Figura 7).

Figura 7 – Cella de um detector por ionização de chama (DIC).



Fonte: Augusto, 2018

Pelo fato de a chama de H_2 gerar poucos íons, ela é um mau condutor elétrico e praticamente passa corrente entre os elétrodos. Após eluição de um composto orgânico, ele é queimado e simultaneamente são gerados íons na chama, os quais passam a conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica resultante é amplificada e constitui o sinal cromatográfico (AUGUSTO, 2018).

De maneira geral, todos compostos orgânicos podem ser detectados pelo DIC, com exceção de substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas que não formam íons na chama ($HCOOH$). Portanto, o FID é considerado um detector universal e, quanto mais ligações C-H tiver o composto, melhor será a resposta (maior sensibilidade). Além disso, ele é mais sensível que o TCD e, dependendo do composto, é possível detectar entre 10 pg e 400 pg, com faixa linear dinâmica de 10^7 (AUGUSTO, 2018).

Segundo Maia (2014), o FID responde satisfatoriamente a quase todos os compostos, exceto: He, Ar, Kr, Xe, O_2 , N_2 , H_2S , NO, SO_2 , N_2O , NO_2 , CO, CO_2 , COS, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ e SiF_4 , que podem ser utilizados como solventes para as amostras injetadas. O desempenho de um detector é caracterizado por:

i) Seletividade: que avalia a capacidade de um método quantificar o analito na amostra na presença de interferentes. Um método é seletivo quando produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito de outros (AUGUSTO, 2018; INMETRO-DOQ-CGCRE-008, 2020).

ii) Ruídos: são desvios e oscilações observados ao longo da linha de base quando passa o gás de arraste. Este pode ser causado por problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e detector, etc. Independentemente das condições do funcionamento do sistema, o ruído é inevitável. iii) Fator de resposta: é a razão entre o sinal analítico e a concentração do analito em amostra.

iv) Faixa linear dinâmica: é a capacidade que um método apresenta em fornecer respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração da substância a ser determinada. A faixa de resposta é linear quando o coeficiente de correlação (r) estiver mais próximo de um (1) ou seja, $r \geq 0,90$ (INMETRO-DOQ-CGCRE-008, 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

- Gás hélio (He), 99,999% (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás hidrogênio (H₂), 99,999 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás oxigênio (O₂), 20 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás nitrogênio (N₂), 80 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás metano (CH₄), 99,999 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás monóxido de carbono (CO), 99,988 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás dióxido de carbono (CO₂), 99,999 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás propeno (C₃H₆), 99,955 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás etino (C₂H₂), 99,888 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Gás propano (C₃H₈), 99,999 % (v/v) (White Martins, SP-Brasil);
- Mistura dos padrões de etano (C₂H₆) (19,960 % (v/v)); eteno (C₂H₄) (20,090 % (v/v)); propadieno (C₃H₆) (20,190 % (v/v)); propino (C₃H₄) (19,880 % (v/v)); *n*-butano (C₄H₁₀) (9,929 % (v/v)) e *iso*-butano (C₄H₁₀) (9,958 % (v/v)) (White Martins, SP-Brasil).

3.2 Equipamentos e materiais

- Analisador Termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments);
- Bomba calorimétrica C-200, isoperibólico 18 °C IKA WORKS;
- Banho termostático TE-184 Tecnal;
- Cromatógrafo gasoso da SHIMADZU modelo GC-2014 com dois detectores (FID e TCD)
- Microseringas de 10 µL Hamilton Gastight 1701 e de 1000 µL Hamilton Gastight 1001;
- Sacos de coleta tipo *Tedlar* de material polipropileno de 1,0 L;
- Balança analítica marca Marconi (0,001 g de precisão); Micro moinho tipo Willye-Tecnal.

3.3 Amostragem e preparo de amostras

3.3.1 Combustíveis derivados dos resíduos sólidos (CDRs)

As amostras de cigarros apreendidos utilizadas para análise foram disponibilizadas pela Polícia Federal do Brasil (RFB) à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de

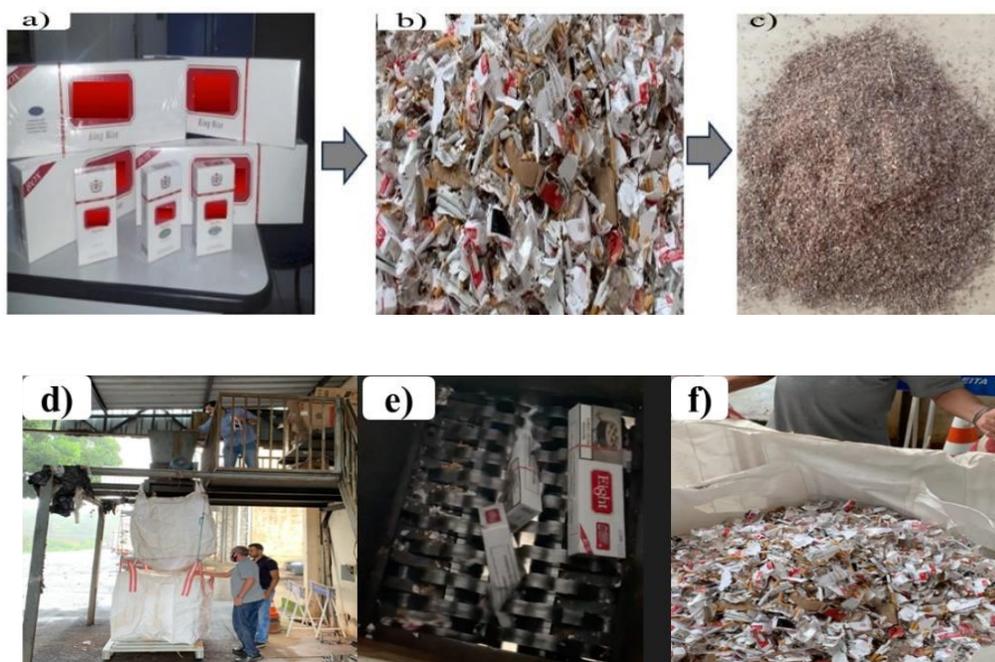
Uberlândia, a partir de uma parceria UFU/RFB para desenvolvimento dos projetos de pesquisa FINEP/ROTA 2030 intitulado “VOLTUBUS – Sistema de transporte público com veículos elétricos – Inteligência artificial no gerenciamento e controle da energia elétrica” e FAPEMIG intitulado “Produção de energia térmica e elétrica a partir de resíduos sólidos: estruturação de uma usina termoquímica experimental no campus Glória da UFU ”.

Para garantir a homogeneização das amostras do cigarro (Figura 8a) e consequente eficácia nas análises pretendidas, duas etapas de trituração sequenciais foram feitas: i) trituração por um estilete multiuso, o qual proporcionou uma redução da granulometria das amostras (Figura 8b), e, ii) trituração em um micro moinho de facas tipo Willye (Tecnal) e redução da granulometria a 2 mm (Figura 8c). Vale ressaltar que o cigarro foi triturado com toda a embalagem (plástico e papelão). Na sequência, o material foi inserido em uma estufa a 105 °C durante 72 horas até que a massa se tornasse constante com objetivo de reduzir a umidade para as análises imediata, elemental (CHNO-S) e poder calorífico. Uma vez que o processo de remoção da umidade em amostras de biomassa durante os processos termoquímicos demanda maior energia elétrica, a secagem prévia dessas amostras reveste-se de especial importância.

Após a trituração por estilete e por moinho de facas (Figuras 8 b,c), as amostras de resíduos de cigarros apreendidos foram caracterizadas por meio das análises químicas e, em seguida, submetidas ao processo de gaseificação em um gaseificador de bancada laboratorial.

Este trabalho também se propõe a fazer um estudo de gaseificação em escala semi-industrial. Assim sendo, os cigarros foram triturados (Figura 8 e) no pátio de armazenamento da Receita Federal e alocados em *big bags* (Figura 8 f), em seguida transportados à empresa Carbogás Energia, parceira do projeto UFU/RFB/FINEP, onde está alocado o reator termoquímico experimental conforme descrito por Ferreira et al. (2021).

Figura 8 – Amostras de CDRs (a) inicial; (b) após serem triturados por um estilete multiuso; (c) após trituração em um micro moinho de facas; (d) cargas de cigarros trituradas em escala industrial; (e) triturador e (f) big bags.



3.4 Análises químicas de resíduos de cigarro de apreensão

A caracterização físico-química dos resíduos de cigarro de apreensão foi feita por análises imediata, termogravimétrica, elementar e poder calorífico inferior (PCI) (Tabela 4).

A caracterização dos resíduos por meio das análises imediata, termogravimétrica (TGA), PCI e elementar (CHNO-S) da biomassa de cigarros e do gás de síntese gerado a partir deste resíduo, é importante para obter uma previsão da eficácia da gaseificação e do impacto ambiental resultante da utilização desse material.

Tabela 4 – Análises utilizadas para a caracterização físico-química dos resíduos de cigarro.

	Objetivo	Equipamento
Análise		
Imediata	Determinar os teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo.	Analizador Termogravimétrico
Termogravimétrica	Determinar a perda de massa com a temperatura	TGA-2000 A (Navas Instruments)
PCI	Determinar a quantidade de energia por kg de biomassa	Bomba calorimétrica Isoperibólico 18°C IKA WORKS C-200
Elementar	Determinar os percentuais mássicos C, H, N, S e O	FlashSmart (ThermoFischer Scientific)

3.4.1 Análise imediata e termogravimétrica

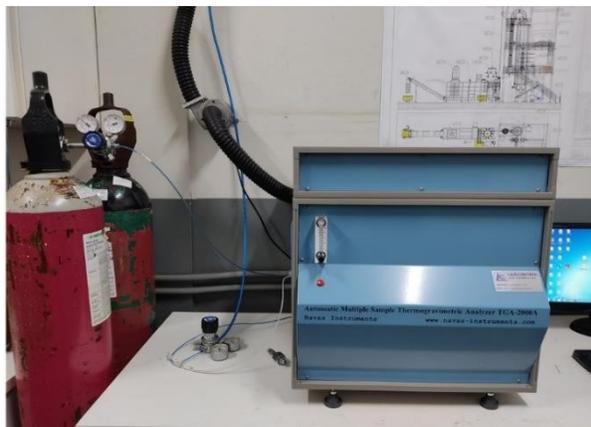
A análise imediata para determinação dos teores de umidade, materiais voláteis, cinzas, bem como a determinação do teor de carbono fixo das amostras de resíduos de cigarro seguiu o protocolo da ABNT NBR 8112/1986.

A análise termogravimétrica cujo objetivo é verificar a degradação térmica da amostra, ou seja, a perda de massa em função da temperatura foi feita de acordo com a norma ASTM E1131/2014.

Essa análise termogravimétrica foi feita em triplicata e a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, sob um fluxo do ar de 25 mL min⁻¹, em cadinhos com a média das massas de amostras de 3 g, com duração da análise da amostra úmida de 6 h e 20 min e seca de 5 h e 45 min.

Uma balança analítica Marconi (0,001 g de precisão) e um analisador termogravimétrico TGA-2000A (Navas Instruments, Figura 9) foram os instrumentos de medida e equipamentos utilizados para as análises.

Figura 9 – Analisador Termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments).



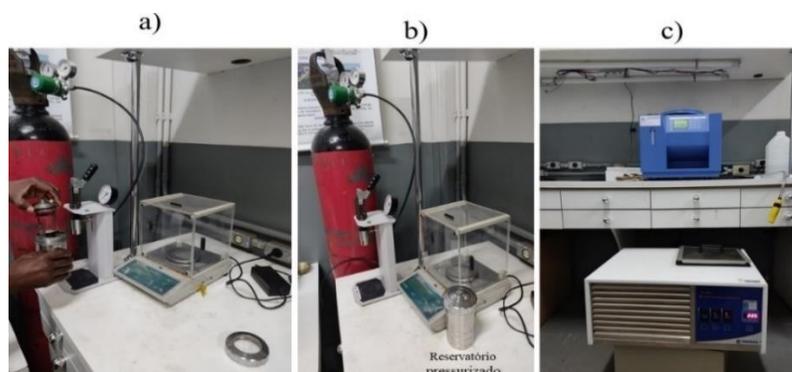
3.4.2 Poder Calorífico Inferior

O Poder Calorífico Inferior (PCI) foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica isoperibólico 18 °C IKA WORKS C-200, conforme método descrito na norma ABNT NBR 8633/1984. Esta norma determina que, o PCI de uma amostra é obtido pela média de no mínimo duas amostragens feitas no calorímetro. A precisão deve ser de $\pm 20 \text{ kJ kg}^{-1}$ e, em ensaios repetidos, as diferenças máximas entre as determinações do PCI devem ser de 120 kJ kg^{-1} para ensaios executados no mesmo laboratório (repetibilidade) e 300 kJ kg^{-1} para ensaios executados em laboratórios diferentes (reprodutibilidade) (DOQ-CGCRE-008, 2020). Neste estudo, os ensaios foram feitos no mesmo laboratório (Laboratório de Transferência de calor e massa da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia) usando uma bomba calorimétrica (Figura 10c).

Para a realização da análise do PCI das amostras de cigarro, o instrumento de medida é o mesmo usado para as análises imediata e TGA (Figura 10a) e, o equipamento é uma bomba calorimétrica IKA C-200 e um banho termostático TE-184 Tecnal (Figura 10b). A bomba calorimétrica foi calibrada com o auxílio de um padrão de ácido ascórbico.

Com a utilização de uma balança analítica mediu-se a massa de amostra de resíduo de cigarro com umidade (material sem nenhum tratamento) e seco (previamente seco em estufa a 105 °C). Em seguida, a amostra foi devidamente acondicionada em um reservatório que foi pressurizado com o gás O₂ à 30 bar (3 MPa) (Figura 10b) e esse reservatório foi inserido na bomba calorimétrica (Figura 10c), a qual possui uma resistência elétrica em seu interior que promove a combustão da amostra de forma a determinar o seu PCI. Na realização dessa análise, o filtro do cigarro foi separado dos outros componentes, uma vez que estudos preliminares indicaram uma composição química complexa no filtro. Após a separação, foram obtidos três tipos de biomassas: filtro, cigarro e filtro + cigarro. O ensaio é destrutivo e a massa utilizada foi de aproximadamente 2,000 g.

Figura 10 – Equipamentos e instrumentos de medida para determinação do poder calorífico: a) amostra no cadinho, balança analítica (à direita) e cilindro de oxigênio (à esquerda); b) reservatório pressurizado; c) bomba calorimétrica IKA C-200 (por cima) juntamente com banho termostático TE-184 Tecnal (por baixo).



3.4.3 Análise elementar

A análise elementar de um combustível consiste em metodologia padronizada pela norma ASTM D5373/2016. Por meio dela, são determinados os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre (CHNO-S) da amostra avaliada. Esta análise foi realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), a partir de recursos financeiros oriundos dos projetos Finep ROTA 2030 e FAPEMIG. O Procedimento Operacional Padronizado (POP.LAQ.03) foi utilizado para a análise elementar (CHNO-S) das amostras de cigarro.

Após a caracterização da biomassa de resíduo de cigarro apreendido por meio de análises imediata, termogravimétrica, PCI e elementar, realizou-se a gaseificação em escala laboratorial e piloto, seguida pela caracterização do gás resultante dessa biomassa.

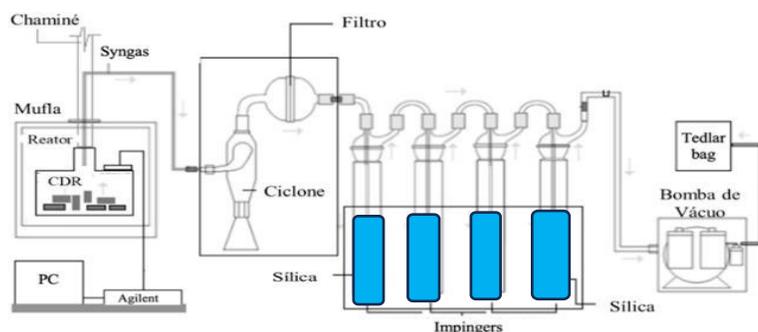
3.5 Gaseificação da biomassa do resíduo de cigarro de apreensão

Conforme mencionado anteriormente por TEZER et al., (2022), a gaseificação é um processo de conversão termoquímica que consiste na transformação de material orgânico sólido em gases de síntese, cinzas e alcatrão.

Os ensaios de gaseificação no presente estudo foram feitos em bancada experimental (Figura 11), com cerca de 280 g de amostras de resíduos de cigarro apreendido. A coleta do gás de síntese para as análises cromatográficas foi baseada em testes de chama de combustão do gás ao longo da gaseificação. Assim, a coleta do gás de síntese foi feita de forma criteriosa, aguardando a estabilização da chama resultante da combustão desse gás. Esse processo de coleta, foi feito a cada minuto durante a gaseificação, enquanto a temperatura aumentava de 300 a 600°C, para compreender a evolução dos componentes combustíveis do gás produzido. Foi observada a redução da intensidade da chama a 600°C resultante da redução dos componentes combustíveis no gás de síntese.

A bancada é composta por um tubo cilíndrico vedado, denominado reator de gaseificação, um tubo que canaliza o ar comprimido (gaseificador), uma mufla acoplada a um controlador de temperatura e uma mangueira que canaliza o gás de síntese para o sistema de coleta. As amostras de resíduos de cigarros foram colocadas no interior do reator e este levado à mufla para gaseificação. Durante o processo de gaseificação, foi feita a coleta do gás de síntese (syngas) em diferentes faixas (300 e 400 °C, 480 e 585 °C e, 800 e 850 °C) de temperaturas para as análises. Em todos os experimentos, o gás de síntese foi coletado com auxílio de um sistema de tubulação e armazenado em *TedLar bags* para análise por cromatografia gasosa. O sistema de coleta visa impedir a passagem de material particulado que possa acompanhar a fumaça, bem como resíduos de líquido pirolenhoso e alcatrão que são separados e filtrados por meio do ciclone e filtro (Figura 11). A sílica contida nos impingers reduz a umidade que acompanha o gás de síntese, evitando a precipitação do condensado nas bolsas *TedLar* e dentro do equipamento de cromatografia gasosa.

Figura 11 – Esquema da escala laboratorial de gaseificação.

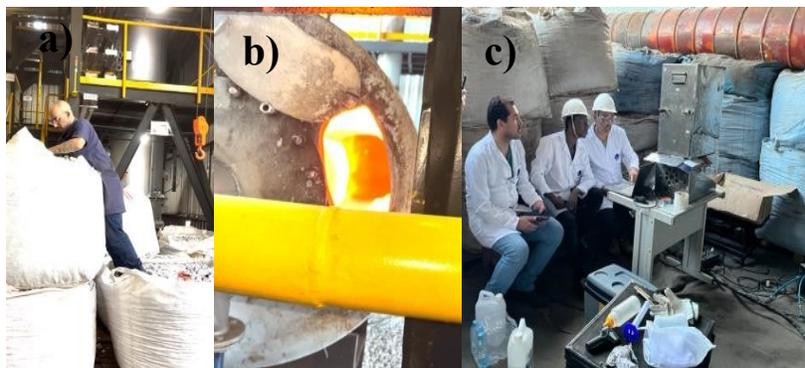


Fonte: Adaptado de Maia (2014).

O resíduo de cigarro foi gaseificado em escala de laboratório e, posteriormente, em planta semi-industrial (Figura 12 a, b), utilizando um gaseificador da empresa Carbogás em Mauá, São Paulo.

Na planta semi-industrial, cerca de 2,5 toneladas de cigarros apreendidos foram trituradas e submetidas ao processo de gaseificação (Figura 12 a). Nestes ensaios, o gás de síntese produzido foi coletado a 800 °C conforme exigência do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (316-Art. 2º) do Brasil. Além de coletar o gás de síntese para análises cromatográficas, o gás resultante do processo de gaseificação do resíduo de cigarros em uma planta semi-industrial foi direcionado a um queimador/fornalha (Figura 12 b) para ser queimado. Em seguida, procedeu-se ao monitoramento do produto resultante (gases e material particulado) (Figura 12 c) dessa queima do gás de síntese, com o objetivo de mitigar os impactos ambientais resultantes da combustão do gás de síntese CONAMA-316 Art. 2º e 5º.

Figura 12 – Gaseificação de amostras de cigarros de apreensão (a), queima de syngas (b) e monitoramento do material particulado (c) em planta semi-industrial de Carbogás.



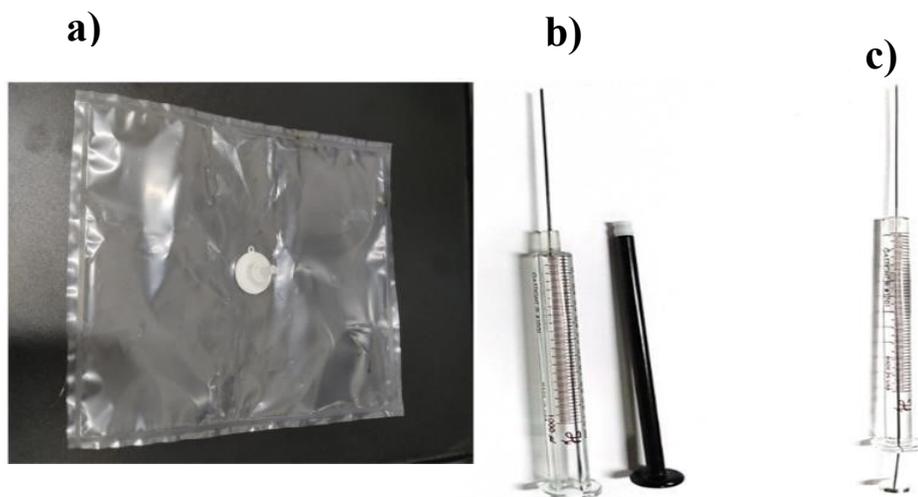
A coleta das amostras do gás de síntese produzido na planta piloto foi feita mediante o uso de um sistema de tubulação e impingers contendo sílica gel (Figura 11), com o objetivo de impedir a passagem de material particulado e umidade. As amostras foram armazenadas em *Tedlar bags* (Figura 13a) por um período de 9 dias, aguardando análises por cromatografia gasosa no laboratório de transferência de calor e massa da FEMEC-UFU. A conservação das amostras do gás de síntese coletado na planta piloto ao longo de 9 dias foi devido à falta do cilindro de gás H_2 , essencial para o funcionamento do cromatógrafo gasoso. É importante mencionar que o gás de síntese produzido em planta piloto foi coletado em duas condições distintas: antes da lavagem (gás de síntese não lavado) e após a lavagem (gás de síntese lavado). Essa abordagem permitiu a avaliação do impacto da lavagem na composição do gás.

Dada a morosidade na execução da caracterização do gás de síntese gerado em planta piloto e a fim de garantir a confiabilidade dos resultados após um período de 9 dias de conservação em *Tedlar bag*, foi feito um experimento controle que consistiu em preparar uma mistura dos padrões dos gases: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 , *iso*- C_4H_{10} e *n*- C_4H_{10} . Em seguida, foi coletada uma amostra e injetada no cromatógrafo, sendo este mesmo procedimento repetido após 9 dias, mesmo tempo que ficaram armazenadas as amostras da planta piloto.

TedLar ou *bags* são sacos usados para a coleta de gases para análise, os quais conferem boa resistência à permeação de gás e garantem a integridade da amostra (Silva, 2021). Além disso, esse material é considerado flexível numa vasta faixa de temperatura, quimicamente inerte, não altera a

composição de amostra e apresenta baixa permeabilidade. Os *TedLar* são disponíveis em material de polipropileno, aço inoxidável e politetrafluoretileno (PTFE). Por apresentarem o melhor custo do mercado e serem inertes quimicamente, neste trabalho foram utilizados os *bags* de material polipropileno de 1,0 L (Figura 13a). A injeção do gás de síntese no CG foi feita a partir de microsseringas de 1000 μL (Hamilton Gastight 1001) (Figura 13b) ou de 10 μL (Hamilton Gastight 1701) (Figura 13c).

Figura 13 – (a) Sacos de coleta tipo Tedlar de 1,0 L e Microseringas utilizadas para coleta e injeção de amostras gasosas: (b) Hamilton Gastight 1001, (c) Hamilton Gastight 1701.



3.6 Análises cromatográficas

A cromatografia gasosa (CG) é amplamente utilizada na química analítica por proporcionar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas. Por isso, para analisar os diversos componentes do gás de síntese, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (TCD) e por ionização de chama (FID), conforme metodologia descrita por SILVA et al., (2021).

A Figura 14 apresenta o equipamento (CG) utilizado para as análises cromatográficas dos gases de gaseificação, disponível no Laboratório de transferência de calor e massa da Faculdade de Engenharia mecânica da Universidade Federal de Uberlândia (LFT/FEMEC/UFU). Para identificação e quantificação dos componentes dos gases, foi utilizado um cromatógrafo gasoso SHIMADZU GC-2014 com dois detectores: FID (para a determinação de hidrocarbonetos leves) e TCD (para a determinação de H₂, de O₂, de N₂, de CO e de CO₂). Nesta análise, 1000 µL de gás de síntese foram injetados no CG-2014. Com base no cromatograma e no tempo de retenção, foi possível identificar cada analito presente na amostra. Em seguida, foram obtidos os valores das áreas de cada analito e, utilizando as respectivas curvas analíticas, essas áreas foram convertidas em número de mols. Na sequência, o número de mols foi convertido para volume (V) com base na lei do gás ideal, $PV = nRT$ (SILVA et al., 2021), considerando que P, R e T são constantes. Finalmente,

o volume obtido foi dividido pelo volume de amostra de gás injetado (1000 μ L) e multiplicado por 100 para expressar a concentração de cada analito em %v/v.

É importante salientar que o modo de injeção *split* na razão 1:15 (Tabela 5), significa que o volume de amostra injetado foi dividido em 15 partes e uma parte dessa amostra foi direcionada a coluna cromatográfica, o restante foi descartado. A coluna cromatográfica gasosa de marca Carboxen 1010 PLOT de 0,32 mm de diâmetro interno \times 30 m de comprimento \times 15 μ m de espessura de filme foi utilizada para esta análise.

Figura 14 – Foto do cromatógrafo FID/TCD Modelo SHIMADZU.



Baseado no método cromatográfico adotado por SILVA et al., (2021), foi possível identificar os componentes do gás de síntese e sua proporção considerando o tempo de retenção e área, respectivamente. Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros cromatográficos utilizados para a caracterização dos gases de síntese das amostras de resíduos de cigarro de apreensão.

Tabela 5 – Método cromatográfico de análise segundo Silva et al (2021).

Parâmetros	Descrição
Temperatura do Injetor	200°C
Temperatura do Forno	35°C (10 min), 48°C/min até 240°C
Temperatura do detector	250°C
Pressão	16 kPa (10 min), 12 kPa/min até 90 kPa (10 min), 12 kPa/min até 175 kPa
Modo de injeção	split
Razão do split	1:15
Gás de arraste	He
Injeção	1000 µL manual usando seringa
Modo do controle do fluxo	Velocidade linear
Tempo de análise	50 min.

Fonte: Silva et al., 2021

3.7 Curva analítica e linearidade

A curva analítica foi construída mediante a injeção de diferentes volumes (conforme a Tabela 6) de padrões de gases: H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *iso*-C₄H₁₀ e *n*-C₄H₁₀. Para a elaboração da curva analítica (Anexo I), cada volume foi injetado no cromatógrafo três vezes.

Tabela 6 – Volumes injetados no cromatógrafo para a elaboração da curva analítica.

Analito	Volumes (μL)
H ₂	8, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 20 e 250
O ₂	0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 30, 50, 70, 90 e 110
N ₂	0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 30, 50, 70, 90 e 110
CO e CO ₂	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250
CH ₄	0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250
C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆	0,1, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250
C ₂ H ₂ e C ₃ H ₆	0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210 e 230
C ₃ H ₄ * e C ₃ H ₄ **	0,1, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250
C ₃ H ₈	0,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250
<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	0,1, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 7, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,1, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 250

Os gases padrões utilizados para construir as curvas analíticas foram adquiridos em cilindros. Esses cilindros continham teores diferenciados, conforme descrito na seção III. Além disso, para o cálculo do número de mols de cada volume de padrão injetado, foi levado em consideração o fator de diluição (fd) desse gás (Anexo I).

Com base nos valores das áreas obtidos para cada volume injetado no sistema cromatográfico dos diferentes componentes do gás, foi elaborada a curva analítica (área x número de mols) (Anexo I)

3.7.1 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) representa a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, embora não seja necessariamente possível quantificá-la, dentro das condições estabelecidas para o ensaio (DOQ-CGCRE-008, 2020). Para este estudo, a determinação do Limite de Detecção (LD) foi realizada pelo método visual, que envolveu a injeção do menor volume de amostra capaz de gerar um sinal três vezes (3:1) superior ao ruído da linha de base.

3.7.2 Limite de quantificação (LQ)

O Limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis (DOQ-CGCRE-008, 2020). O LQ foi calculado conforme apresentado na equação 7.

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (\text{Eq. 7})$$

3.8 Determinação do PCI do gás de síntese

Após identificar e quantificar os gases de síntese da biomassa de cigarro, foi determinado o PCI desse gás. A determinação do PCI do gás de síntese seguiu a norma ABNT NBR 15213/2018, considerando a mistura de gases ideais em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) (25 °C e 1 atm). A composição do gás adotada foi de 21 % (v/v) de O₂ e 79 % (v/v) de N₂. Para isso, foi necessário conhecer a entalpia de formação de cada componente. Na Tabela 7 são mostrados os valores de entalpia de formação de cada componente do gás de síntese.

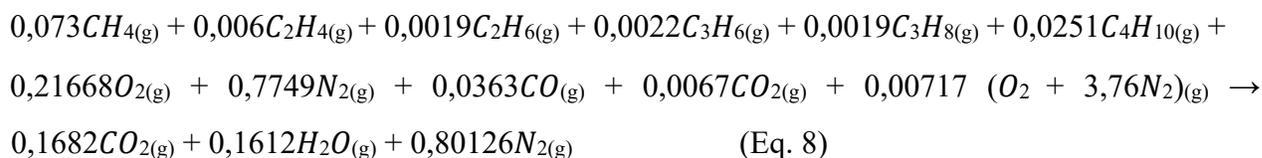
Tabela 7 – Entalpia de formação dos componentes presentes no gás de síntese.

Componentes	Entalpia de formação (kJ mol ⁻¹)
O ₂	0
N ₂	0
H ₂	0
CO	-110,527
CO ₂	-393,522
CH ₄	-74,873
C ₂ H ₄	+52,467
C ₂ H ₆	-84,740
C ₃ H ₄ (propadieno)	+192,300
C ₃ H ₄ (propino)	+185,400
C ₃ H ₆	+20,430
C ₃ H ₈	-105,000
C ₄ H ₁₀ (Isobutano)	-134,480
C ₄ H ₁₀ (Butano)	- 125,640
Vapor de água	-241,826

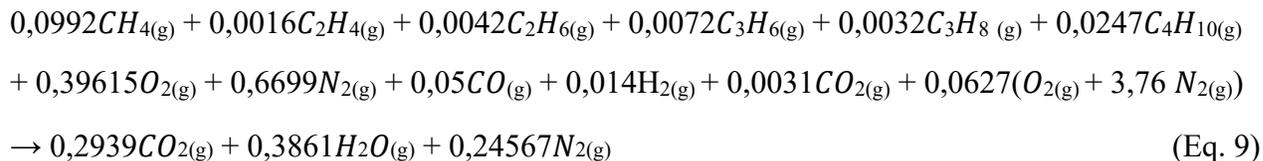
Fonte: Argonne-Active Thermochemical Tables-versão 1.124

Para a determinação do PCI da combustão do gás de síntese, foram consideradas, para ambas as amostras (gás a 480 e 585 °C), a utilização de 1 kmol desse gás. Abaixo são apresentadas as equações das reações balanceadas de combustão, conforme dados oriundos da cromatografia gasosa:

- **480 °C**



- 585 °C



Com base nas Equações (8) e (9), a entalpia de combustão de cada amostra pode ser calculada e o módulo desta entalpia (eq.10) será igual ao PCI.

$$\Delta H^0_{\text{combustão}} = \sum n_p H^{\circ} f, p - \sum n_r H^{\circ} f, r \quad \text{(Eq.10)}$$

Onde $\sum n_p H^{\circ} f, p$ é o somatório das entalpias dos produtos e $\sum n_r H^{\circ} f, r$ é o somatório das entalpias dos reagentes. Com base no número de mols, na entalpia de combustão e na massa do gás de síntese a 480 e 585 °C, foram calculados os valores do PCI, conforme a Eq. 10.

$$\Delta H^0_{\text{combustão}} = \sum n_p H^{\circ} f, p - \sum n_r H^{\circ} f, r$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização de resíduos de cigarro de apreensão

4.1.1 Análise imediata

Na Tabela 8 são apresentados os resultados referentes à análise imediata de amostras de cigarro com umidade e cigarro livre de umidade, conforme a norma ABNT NBR 8112/1986. A amostra de cigarro livre de umidade é referente àquela que passou por secagem no cadinho para volatilização durante a análise TGA.

Tabela 8 – Resultados de análise imediata de diferentes tipos de amostras de cigarro.

Análise imediata (%)	Cigarro com umidade	Cigarro livre de umidade
Umidade (m/v)	9,60 ± 0,03	0
Materiais voláteis (m/v)	65,85 ± 0,12	74,05 ± 0,34
Cinzas (m/m)	12,11 ± 0,20	11,60 ± 0,07
Carbono fixo (m/m)	12,44 ± 0,23	14,35 ± 0,35

Uma maior porcentagem de materiais voláteis ($74,05 \pm 0,34$ % m/v) e de carbono fixo ($14,35 \pm 0,35$ % m/m) e menor teor de cinzas ($11,60 \pm 0,07$ % m/m) foram gerados em amostras sem umidade quando comparado às amostras com umidade (Tabela 8). Os resultados eram previsíveis, pois o processo de secagem é resultado do aumento da temperatura, promovendo maior formação de materiais voláteis (quebra de moléculas lignocelulósicas) e redução no teor de cinzas. (DA RÓZ et al., 2015; VOIGTLANDER; SEYE, 2011). No entanto, o aumento no teor de carbono fixo é explicado pelo fato de que esse aumento é proporcional à temperatura (DA RÓZ et al., 2015; VAMVUKA; TSAGRIS; LOULASHI, 2023) e isso justifica o teor de carbono fixo ligeiramente alto no cigarro livre de umidade (Tabela 8).

Segundo De Carvalho e colaboradores (2021), os teores de materiais voláteis e carbono fixo da biomassa para fins energéticos devem estar entre 70-85% m/v e 15-20% m/m respectivamente e, conforme a norma internacional ISO 17225-6, o teor de cinzas $\leq 7,0\%$ m/m caracteriza a qualidade da biomassa para fins energéticos. Assim, os valores dos teores de materiais voláteis e de carbono fixo no cigarro livre de umidade são satisfatórios, visto que alcançaram os níveis de referência de acordo com a literatura. Para ambas amostras (cigarro com umidade e cigarro livre de umidade), os teores de cinzas estão muito acima de valor de referência, isso pode ser explicado por vários fatores, tais como: possíveis contaminações da biomassa decorrentes durante a estacagem, idade e partes da planta do tabaco bem como a possível contaminação da planta pela terra (MACEDO; ROUSSET; VALE, 2014). Quanto ao teor de umidade (9,60% m/v, Tabela 8) da biomassa com umidade, seu valor está dentro da faixa recomendada ($\leq 12,0\%$ m/v) pela norma ISO 17225-6. Estes resultados também foram comparados aos de outras biomassas de origem agroindustrial (matriz energética brasileira) (Tabela 9), amplamente utilizadas no Brasil para geração de energia (ARAÚJO et al. 2019; REGIANE et al. 2021).

Tabela 9 – Análise imediata de biomassa de cigarro de apreensão e comparação com a literatura.

Biomassa	Umidade (% m/v)	Materiais voláteis (% m/v)	Cinzas (% m/m)	Carbono fixo (% m/m)	Referências
Cigarro com umidade	9,60 ± 0,03	65,85 ± 0,12	12,11±0,20	12,44 ± 0,23	Presente estudo
Casca de coco	9,87	68,49	13,24	8,78	Marcelino et al. (2018)
Resíduos florestais de eucaliptos	7,26	65,71	22,90	11,40	Vissotto et al. (2012)
Cigarro seco	0,00	74,05 ± 0,34	11,60 ± 0,07	14,35 ± 0,35	Presente estudo
Bagaço de cana	0,0	75,00	11,00	13,90	Macedo et al. (2014)
Plástico PVC	0,07	76,07	10,08	13,83	Filho (2020)

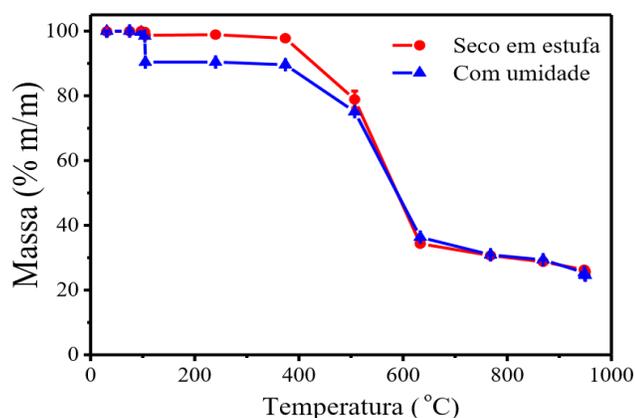
Analisando os resultados apresentados na Tabela 9, é possível observar que os valores dos parâmetros analisados nas amostras de cigarro livre de umidade (0% m/v, Tabela 9) são consistentes com os resultados de estudos anteriores (FILHO, 2020; MACEDO; ROUSSET; VALE, 2014). Por outro lado, os valores de teores de materiais voláteis em amostras de cigarro com umidade são similares aos obtidos em amostras de resíduos florestais de eucalipto (VISSOTTO et al., 2012) e de casca de coco (MARCELINO; MELO; TORRES, 2018). Além disso, os valores dos teores de cinzas e de carbono fixo de amostras de cigarro com umidade são similares aos obtidos em amostras de casca de coco (MARCELINO; MELO; TORRES, 2018) e de resíduos florestais de eucaliptos (VISSOTTO et al., 2012) respectivamente (Tabela 9). Embora valores divergentes de teores de cinzas e de carbono fixo no cigarro com umidade tenham sido obtidos quando comparados respectivamente a resíduos florestais de eucalipto e de casca de coco (Tabela 9), no geral, os valores dos teores dos parâmetros avaliados em amostras do resíduo de cigarro com umidade e livre de umidade são similares aos valores dos teores apresentados na literatura (MARCELINO; MELO; TORRES, 2018; VISSOTTO et al., 2012; FILHO, 2020; MACEDO; ROUSSET; VALE, 2014). Estas similaridades são justificadas pelo fato dos resíduos de cigarro fazerem parte de resíduos agroindustriais, os quais apresentam algumas características físico-química semelhantes.

Além desta análise, é importante conhecer a variação da massa das amostras da biomassa do resíduo em função da temperatura e, para isso, foi realizada a análise termogravimétrica.

4.1.2 Análise termogravimétrica

Na Figura 15 são mostrados os resultados médios referentes à análise termogravimétrica de duas amostras de cigarro de apreensão (amostra com umidade e seca em estufa a 105 °C).

Figura 15 – TGA de resíduos de cigarro de apreensão com umidade e seca em estufa.



Com base na Figura 15, é possível verificar que em ambas amostras (úmida e seca) aconteceram três variações de massa com o aumento da temperatura. Entre 372 e 507 °C, a massa reduziu 24,3%, provavelmente devido à eliminação de NO_x, CO, CO₂ e aldeídos (ONOREVOLI, 2016; SENNECA et al., 2008) ou pirólise de lignina (GÓMEZ-SIURANA et al., 2012). A volatilização/degradação ocorreu entre 507 e 582 °C, caracterizada pela redução de massa de 75,4% para 36,4% correspondentes à volatilização de orgânicos fixos restantes, decomposição do biocarvão, desidrogenação e aromatização do carvão (ONOREVOLI, 2016; ZHAO et al., 2013; ZHOU et al., 2011). A degradação final aconteceu na faixa de 582-950 °C, com massa residual de aproximadamente 20%, como consequência da conversão de cerca de 80% da massa de amostra possivelmente à sais orgânicos (acetato de celulose) e inorgânicos (carbonato de cálcio e outros presentes no carvão residual e cinzas), decomposição do alcatrão e papel de embrulho do cigarro (GÓMEZ-SIURANA et al., 2012; ZHOU et al., 2011).

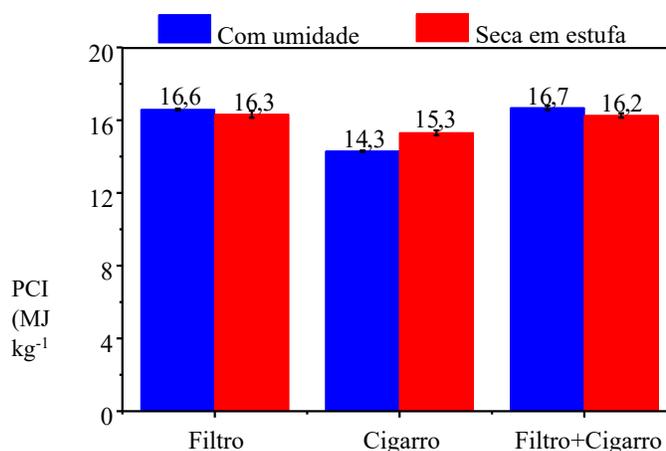
Estes resultados são consistentes com os estudos anteriores (LI et al., 2021; ZHAO et al., 2013; ZHOU et al., 2011), os quais relatam que os componentes do cigarro apresentam volatilização em temperaturas acima de 400 °C. Li e colaboradores (2021) utilizaram bitucas de cigarro e observaram que a 400 °C houve volatilidade e a massa da amostra reduziu em 80%. Zhao e colaboradores (2013) e Zhou e colaboradores (2011) observaram que a volatilização/degradação da biomassa do resíduo do papel de cigarro ocorreu acima de 400 °C, caracterizada por uma redução de massa em cerca de 70%.

O conhecimento sobre o poder calorífico inferior (PCI) também é importante para caracterizar a biomassa dos cigarros apreendidos para fins energéticos.

4.1.3 Poder calorífico inferior (PCI) da biomassa

A determinação do PCI, o qual retrata melhor a qualidade do combustível (MARCELINO; MELO; TORRES, 2018), foi realizada em amostras úmidas e secas, conforme apresentado na Figura 16. Nesta análise, as amostras secas de cigarro sem filtro apresentaram maior PCI ($15,3 \pm 0,13 \text{ MJ kg}^{-1}$) em relação às amostras úmidas ($14,3 \pm 0,03 \text{ MJ kg}^{-1}$) (Figura 16), visto que, conforme esperado, o processo de secagem de biomassas proporciona o aumento do PCI (RÍOS-BADRÁN et al., 2020; VAMVUKA; TSAGRIS; LOULASHI, 2023). Porém, em amostras secas e úmidas de filtro, notou-se algo contraditório, ou seja, um aumento do PCI de amostras úmidas quando comparadas às secas. Isso pode ser explicado pelo fato do filtro possuir em sua composição, componentes químicos que contribuem para o aumento do PCI, tais como: butanal, 2-metilpentano, 2-propanamina, hidroxilamina, heptano, triclorometano, hexano, 3-metilpentano, etilamina, 3metilfurano e outros voláteis de menor massa molar (SILVA, 2014). Contudo, à medida que o filtro seca, parte desses componentes são volatilizados, o que justifica a redução no valor do PCI. Portanto, o filtro in natura gera o benefício de aumentar o PCI do resíduo de cigarro (também in natura) de $14,3 \pm 0,03$ (cigarro sem filtro) para $16,7 \pm 0,11 \text{ MJ kg}^{-1}$ (cigarro com filtro).

Figura 16 – PCI de amostras de cigarro.



No geral, os resultados do PCI (Figura 16) concordam com outros publicados na literatura sobre resíduos da agroindústria (17 MJ kg^{-1}) (CANDINE et al., 2016; DE CARVALHO et al., 2021), filtros de cigarro ($16,7 \text{ MJ kg}^{-1}$) (MARCHI; MACHADO; TREVISAN, 2014) e mistura de filtro, papel, tabaco e fuligem ($16,5 \text{ MJ kg}^{-1}$) (LUNGULEASA; SPIRCHEZ; FOTIN, 2017).

4.1.4 Análise elementar

A análise elementar também foi realizada para medir o conteúdo de CHNS-O em resíduos de cigarros (com umidade e seco) e os resultados comparados com a literatura (Tabela 10).

Tabela 10 – Análise elementar (% m/m) das amostras de cigarro em comparação com a literatura.

Biomassa	% m/m					Referências
	C	H	N	O	S	
Cigarro úmido	39,95	5,39	1,24	42,90	0,13	Presente estudo
Cigarro seco		5,46	1,26	40,15	0,13	Presente estudo
	40,54					
Tabaco	38,0	5,5	2,6	n.i.	n.i.	Senneca (2007)
Bitucas	48,80	6,46	1,80	42,68	0,25	Li et al. (2021)
Casca de coco	44,03	4,85	0,58	50,61	0,00	Marcelino et al. (2018)

n.i. – não informado

Com base nos resultados apresentados na Tabela 10, não houve diferença significativa entre os teores dos elementos em amostras de cigarro com umidade e seco. Além disso, as concentrações dos elementos CHNO-S neste estudo são condizentes com a literatura, exceto para o teor de carbono obtido em amostra de casca de coco (MARCELINO; MELO; TORRES, 2018) e teores de carbono e de oxigênio obtidos em bitucas (LI et al., 2021). Essa exceção não é surpreendente, pois, a composição elementar nos resíduos da biomassa pode variar dependendo da forma como estes foram produzidos e das características do solo onde foram cultivados (VIEIRA, 2012).

O conhecimento das concentrações de nitrogênio e enxofre em resíduos de biomassa é de extrema importância para prever os impactos ambientais e identificar mecanismos de mitigação para processos industriais. De acordo com os dados da Tabela 10, verifica-se que o resíduo desta biomassa apresenta um baixo teor de nitrogênio (1,24% m/m) e enxofre (0,13% m/m). Esses resultados indicam que a biomassa de cigarro quando submetida a *processos waste to energy* (WTE) pode contribuir com uma baixa emissão de óxidos de enxofre e de nitrogênio (SO_x e NO_x), devido ao baixo teor de enxofre e nitrogênio sua constituição química (MARCELINO; MELO; TORRES, 2018).

4.2 Análises cromatográficas do gás de síntese

Para a quantificação do gás de síntese durante as análises cromatográficas, foram consideradas as curvas de calibração construídas conforme relatado na seção 3.

4.2.1 Curva analítica e linearidade

A avaliação da linearidade das curvas analíticas de cada analito está apresentada no Anexo I. Com base nos coeficientes de correlação (r) das curvas de cada analito (Anexo I), observa-se que esses coeficientes estão próximos de 1, indicando uma forte correlação entre o sinal analítico gerado pelo equipamento e o número de mols de cada composto em análise.

Os valores de LD e LQ para cada analito estão na Tabela 11, sendo LD determinado visualmente (conforme descrito na seção 3.7.1) e LQ calculado com base na equação 7.

Tabela 11 – LD e LQ determinados para os diferentes analitos.

Analitos	LD (mols)	LQ (mols)
H ₂	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$
O ₂	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
N ₂	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$7,2 \cdot 10^{-9}$
CO	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
CH ₄	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
CO ₂	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
C ₂ H ₂	$1,0 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
C ₂ H ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$
C ₂ H ₆	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$
C ₃ H ₄ *	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$
C ₃ H ₄ **	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$
C ₃ H ₆	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
C ₃ H ₈	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{10}$
iso-C ₄ H ₁₀	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$

*propino ** propadieno

4.3 Caracterização do gás de síntese gerado a partir da biomassa de resíduos de cigarro em escala laboratorial

O conhecimento sobre a composição química do gás de síntese gerado a partir da gaseificação é de extrema importância para classificá-lo e identificar máquinas e equipamentos que possam operar a partir do gás. Assim, além da caracterização prévia da biomassa dos resíduos de cigarros, também foi caracterizado o gás de síntese gerado a partir da gaseificação de cerca de 280 g desse resíduo e determinada sua composição química em termos qualitativos (Figuras 17) e quantitativos (Tabela 14) a 480 e 585 °C. Vale ressaltar que, os resultados aqui apresentados (Figuras 17 e Tabela 14) são referentes às análises do gás de síntese gerado em temperaturas baixas em relação às recomendadas pela norma (CONAMA) (temperaturas ≥ 800 °C). Contudo, a partir da Figura 15, nota-se que a 587 °C mais de 75% da biomassa é convertida em gás de síntese.

Durante a análise cromatográfica gasosa, o tempo de retenção (t_r) dos analitos seguiu a ordem apresentada na Tabela 12 conforme relatado por SILVA (2021).

Tabela 12 – Sequência de eluição dos analitos presentes na amostra do gás de síntese.

Analito	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
t_r	3,9	6,5	6,6	8,7	12,7	14,1	16,2	16,8	20,2	21,8	22,9	38,3

Na Figura 17 são mostrados os cromatogramas resultantes da análise cromatográfica do gás de síntese coletado em temperaturas diferentes (480 e 585 °C).

Figura 17 – Cromatogramas do gás de síntese a 480 °C ((a) e (b)) e a 585 °C ((c) e (d)).

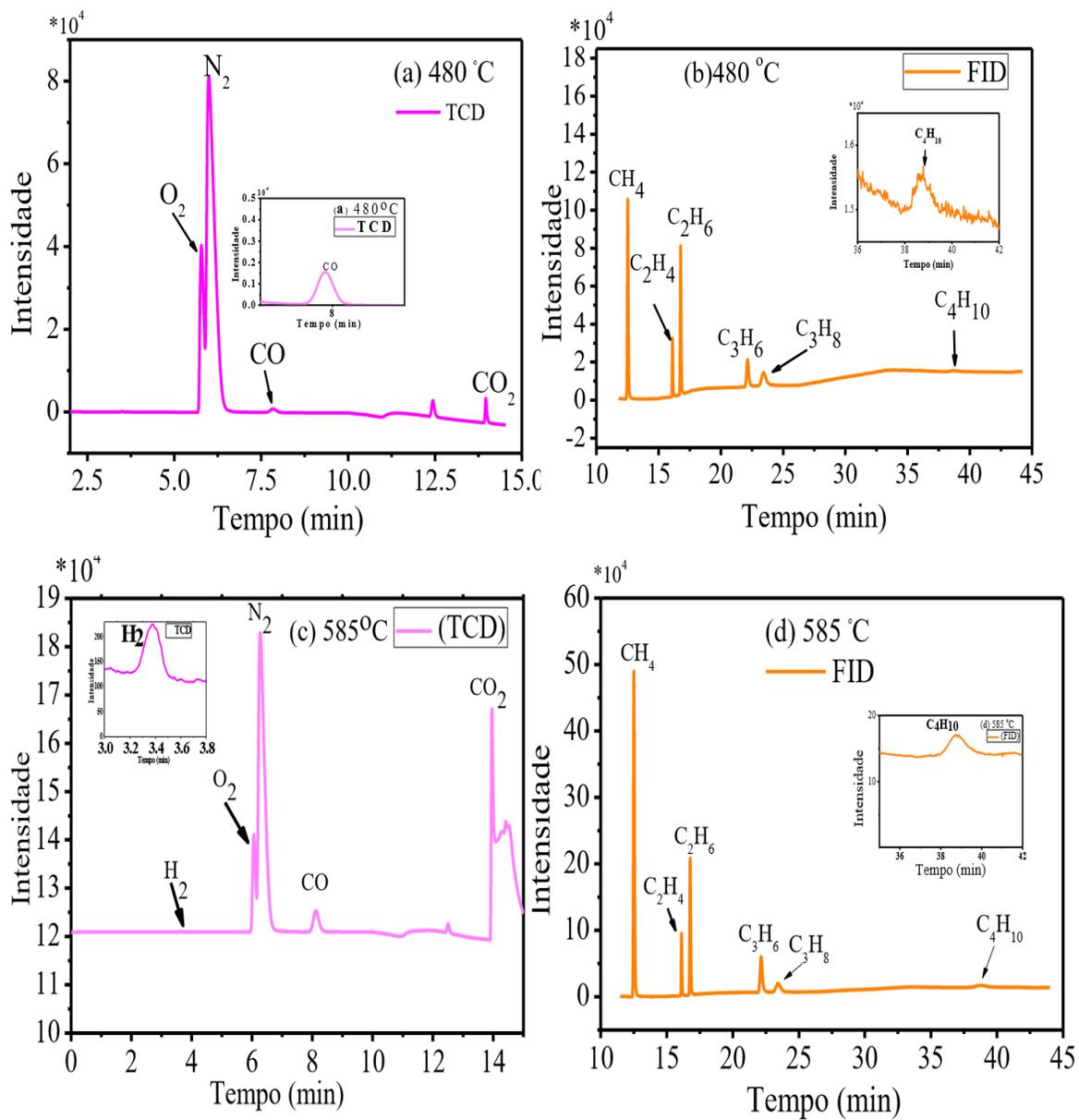


Tabela 13 – Composição química do gás de síntese (a 480 e 585 °C) do presente estudo em comparação com a literatura.

Temperatura (°C)	Componentes (% v/v)											Referencia
	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
480	14,35	77,43	0,00	3,65	0,67	0,73	0,06	0,19	0,22	0,19	2,51	(1)
585	12,54	66,99	1,40	5,00	0,31	9,92	0,16	0,42	0,72	0,32	2,47	(1)
700	---	---	10,30	2,10	60,0	5,80	---	---	---	---	---	(2)
1000	---	---	38,0	4,20	10,0	14,70	---	---	---	---	---	(2)
700	---	51,87	11,89	12,38	17,11	4,58	1,19	0,98	---	---	---	(3)

1: Presente trabalho; 2 Mohamed et al., (2011); 3 Ke et al., (2022)

Com base nos cromatogramas (Figura 17), é possível observar que a temperatura influencia fortemente a composição do gás de síntese, visto que a 480 °C não houve a geração de H₂, mas sim a 585 °C. Além disso, é possível verificar que o teor de CH₄ aumentou 14 vezes em 585 °C quando comparado a 480 °C (Tabela 13). Este resultado é justificado pelo fato de a elevação da temperatura propiciar o craqueamento e decomposição da lignina, a qual liberta voláteis com altos teores de H₂ e CH₄ (ZHANG; PANG, 2019). Em paralelo, também houve um aumento nos teores de gases combustíveis (H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈), aumentando de 7,55% (v/v) a 480 °C para 20,41% (v/v) a 585 °C (Tabela 13). À medida que a temperatura aumenta, as taxas das reações de gaseificação endotérmica das zonas de oxidação e/ou de redução (reações água-gás (equação 11), de Boudouard (equação 12), craqueamento secundário e reforma de hidrocarbonetos pesados) se tornam mais expressivas, favorecendo a produção de H₂ e CO (HAVILAH et al., 2022). Por outro lado, as reações da zona de oxidação e a reação de Boudouard favorecem o consumo de O₂ e CO₂, respectivamente. Esse favorecimento justifica a redução da formação de gases não combustíveis (O₂, CO₂ e N₂); 92% (v/v) a 480 °C versus 79% (v/v) a 585 °C (Tabela 13). Quanto ao N₂, a maioria dos estudos também mostra a redução desse gás no gás de síntese com o aumento da temperatura (HAVILAH et al., 2022). Além disso, o aumento nos teores de CO e de hidrocarbonetos leves (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈) é devido à volatilização de materiais celulósicos presentes no resíduo de cigarro, os quais libertam maiores teores de CO e de outros compostos complexos de hidrocarbonetos (HAENSEL et al., 2009).



Os resultados do presente estudo sobre a caracterização de gases de síntese são condizentes com a literatura para teores de alguns componentes (AHMAD et al., 2016; ASADULLAH et al., 2010; MOHAMMED et al., 2011; RÍOS-BADRÁN et al., 2020; SILVA et al., 2012). Mohammed e colaboradores (2011) analisaram o gás de síntese obtido pela gaseificação de cachos de frutas em leito fluidizado e notaram que ao aumentar a temperatura de 700 até 1000 °C, houve um aumento na concentração dos gases combustíveis (H₂, CO e CH₄) e redução na concentração do não combustível (CO₂) (Tabela 13). Ke e colaboradores (2022) caracterizaram o gás de síntese gerado a partir da gaseificação da casca de arroz a 700 °C, e a composição desse gás apresentou valores de

teores relativamente altos quando comparados aos deste estudo (Tabela 13). A qualidade do gás de síntese coletado a 585 °C (Tabela 13), gerado a partir da gaseificação da biomassa do cigarro, corrobora com os estudos anteriores (2018; HAVILAH et al., 2022; MOHAMMED et al., 2011), os quais relatam a diminuição no teor de CO₂ de 60% para 10% (v/v) (MOHAMMED et al., 2011) à medida que a temperatura aumenta. Como foi referido anteriormente, esta diminuição se deve à ocorrência das reações de Boudouard (equação 2) as quais consomem o CO₂ e aumentam o teor de CO. Vale ressaltar que as discrepâncias nas proporções dos teores dos componentes deste estudo com a literatura (KE et al., 2022; MOHAMMED et al., 2011) (Tabela 13) à temperaturas próximas (585 °C *versus* 700 °C) podem estar relacionadas à vários fatores tais como o tipo de reator e de biomassa, do meio de gaseificação, temperatura de operação e umidade da biomassa (KUO et al., 2017; SANTOS et al., 2022).

Uma vez que a qualidade desejada do produto é caracterizada por altos teores dos principais componentes do gás de síntese (H₂, CO e CH₄), o que pode garantir a eficiência da sua aplicação (KUO et al., 2017; RÍOS-BADRÁN et al., 2020), os teores relativamente altos desses componentes e dos hidrocarbonetos leves (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈) a temperatura mais elevada (585 °C) (Tabela 13) sugerem resultados promissores do presente estudo para uma aplicação à escala real quando se aplica temperaturas recomendadas pela CONAMA (≥ 800 °C). A aplicação de temperaturas de gaseificação altas (≥ 800 °C) pode garantir a obtenção do gás de síntese de alta qualidade. Essa qualidade do gás também foi avaliada com base na determinação do PCI.

4.4 Determinação do PCI do gás de síntese do presente trabalho em comparação com a literatura.

Tabela 14 – Valores do PCI do gás de síntese do presente trabalho em comparação com a literatura.

Temperatura °C	PCI (MJ kg ⁻¹)	Referências
480	2,7	Presente trabalho
585	5,8	Presente trabalho
800	4,5	Ferreira et al. (2021)
-----	4-7	Mahgoub et al. (2015)
750-900	5,4	Friedrich (2017)

Analisando os resultados da Tabela 14, é possível observar que a diferença de 100 °C (aumento de 480 para 585 °C) duplicou o valor do PCI do gás de síntese como consequência da maior geração de gases combustíveis. Tais resultados revelam que o aumento da temperatura contribui para maior PCI. O aumento no valor do PCI de 2,7 MJ kg⁻¹ para 5,8 MJ kg⁻¹ pode ser explicado pelo aumento nos teores de componentes combustíveis (H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈) (ZHANG; PANG, 2019).

Alguns estudos sobre a composição e PCI do gás de síntese gerado pela gaseificação de resíduos sólidos são relatados na literatura. Tais estudos relatam que durante o processo de gaseificação da biomassa, à medida que aumenta os teores dos principais componentes do gás de síntese (H₂, CO e CH₄), há um aumento no valor do PCI (MAHGOUB; SULAIMAN; KARIM, 2015). Este fenômeno pode ser justificado pelo fato de (i) a mistura de H₂ e CO no gás de síntese aumentar a temperatura de combustão (MAHGOUB; SULAIMAN; KARIM, 2015); (ii) o aumento dos teores de hidrocarbonetos (CH₄, C₂H₄ e C₂H₆) proporcionar o aumento do PCI visto que, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível, maior será o seu PCI (LAPUERTA et al., 2008; WARNECKE, 2000) e (iii) o aumento da temperatura de gaseificação e a utilização de diferentes tipos de gaseificadores influenciarem na variação dos valores do PCI (FERREIRA et al., 2021; FRIEDRICH, 2017) (Tabela 14).

Com base nos resultados da avaliação do PCI do gás de síntese apresentados na Tabela 14, é possível observar que o valor do PCI do gás coletado a 585 °C (5,8 MJ kg⁻¹) do presente estudo está dentro do intervalo dos valores de referência (4-7 MJ kg⁻¹). A diferença do valor do PCI do gás de síntese a 480 °C (2,7 MJ kg⁻¹) do presente estudo com a literatura (4-7 MJ kg⁻¹) (MAHGOUB; SULAIMAN; KARIM, 2015) pode estar relacionada à variação da composição e dos teores do gás de síntese, os quais variam de acordo com as condições de operação (temperatura e pressão) de gaseificação (CHAVES, 2012; KUO et al., 2017; SANTOS et al., 2022).

O valor do PCI do gás de síntese (coletado a 585 °C) avaliado no presente estudo pode ser classificado de gás de médio poder calorífico (Chaves, 2012). Esta classificação é baseada no trabalho de Chaves (2012): gás de baixo poder calorífico (até 5 MJ kg⁻¹); gás de médio poder calorífico (5-10 MJ kg⁻¹) e gás de alto poder calorífico (10-40 MJ kg⁻¹). Além disso, foi observado por Haensel e colaboradores (2009) e Zeng e colaboradores (2021) que o PCI do gás sintético gerado a partir da gaseificação (com ar como gaseificante) da biomassa varia entre 4 a 6 MJ kg⁻¹ como consequência do efeito da diluição pelo N₂. Segundo Zeng e colaboradores (2021), o gás de

síntese de baixo PCI pode ser utilizado diretamente como combustível em motor, enquanto o de médio e alto PCI pode ser utilizado como matéria-prima para posterior conversão em outros produtos. Portanto, tanto o gás coletado em 480 °C como em 585 °C apresenta o PCI (2,7-5,8 MJ kg⁻¹) que permite sua aplicação para fins de conversão energética.

4.5 Caracterização do gás de síntese gerado na gaseificação da biomassa de resíduos de cigarro na planta piloto

Além da caracterização do gás de síntese obtido na gaseificação da biomassa de cigarro em laboratório, realizou-se também a coleta em escala semi-industrial. O objetivo foi avaliar a composição do gás de síntese em planta de gaseificação (Figura 18 e Tabela 15) capaz de operar em modo contínuo à 800 °C. A partir dos projetos ROTA 2030, FAPEMIG e da parceria UFU e Receita Federal do Brasil os ensaios em escala semi-industrial foram conduzidos em Mauá-SP.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 18 e Tabela 15, observa-se que, em geral, não houve uma variação significativa na composição e no valor do PCI do gás de síntese em planta piloto (800 °C), realizado nos dias 1 e 2. Além disso, foram observados menores valores de PCI (1,8 e 1,9 MJ kg⁻¹) quando comparado ao ensaio em laboratório (5,8 MJ kg⁻¹, a 585 °C), resultado inesperado, já que a o aumento da temperatura favorece a formação de gases combustíveis. Com a suspeita que tenha ocorrido permeação dos gases pelas paredes dos *TedLar bags* utilizados para coleta, transporte e armazenamento até a execução das análises (período de 9 dias), foram feitos alguns ensaios para comprovação (Tabela 16).

Figura 18 – Cromatogramas do gás de síntese não lavado (a) e (b) e lavado (c) e (d).

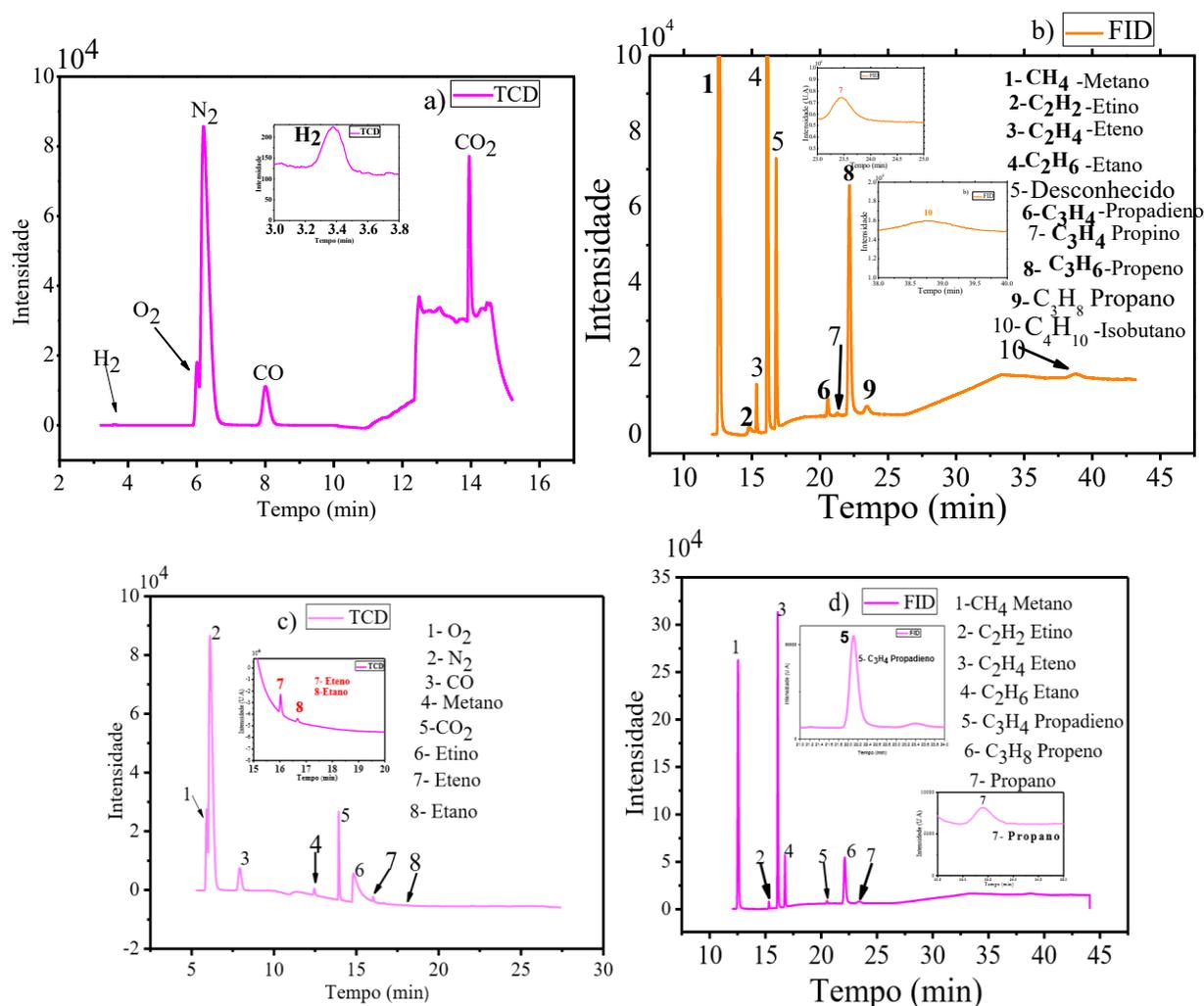


Tabela 15 – Composição química do gás de síntese da indústria e do laboratório.

Amostras do gás de síntese		Componentes % (v/v)							
		O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C _Y H _X /C ₂ -C ₄	PCI (MJ kg ⁻¹)
Indústria (800 °C)	dia 1	7,8	65,9	4,6	9,9	10,0	0,9	0,6	1,9
	dia 2	6,5	69,4	3,5	9,3	9,6	1,0	0,5	1,8
Laboratório (585 °C)		12,5	66,9	1,4	5,0	0,3	9,9	4,1	5,8

Foram realizados dois dias de experimentos, sendo que a cada dia foram preparados 3 *TedLar bags* de gás de síntese de 1 litro/cada, totalizando 3 litros de gás de síntese por dia de teste.

Tabela 16 – Teste de permeabilidade dos Tedlar bags de 1 litro utilizados para o armazenamento de amostras de gás.

Analitos	Composição do gás (%v/v)		*Valor do teor
	Análise inicial	Após 9 dias de conservação	permeado (%v/v)
Metano, CH ₄	5,9	0,012	-99,8
Etino, C ₂ H ₂	0,0010	0,0	-100
Eteno, C ₂ H ₄	2,9	0,029	-98,9
Etano, C ₂ H ₆	3,0	0,044	-98,6
Propadieno, C ₃ H ₄	3,0	0,062	-98
Propino, C ₃ H ₄	3,0	0,058	-98
Propeno, C ₃ H ₆	1,1	0,026	-97
Propano, C ₃ H ₈	8,5	0,28	-96,4
Isso-butano, C ₄ H ₁₀	1,4	0,0030	-99,7
<i>n</i> -butano, C ₄ H ₁₀	1,4	0,020	-98,5
Hidrogênio, H ₂	14,1	0,0	-100
Oxigênio, O ₂	7,9	20	+60,5
Nitrogênio, N ₂	31,7	78,8	+59,7
Monóxido de carbono, CO	15,9	0,0	-100
PCI (MJ kg⁻¹)	22,1	0,4	

*o sinal negativo indica saída de gás e o positivo entrada de gás no *TedLar bag*.

O experimento consistiu em encher o *TedLar bag* a partir das várias amostras de gás padrão disponíveis em laboratório, gerando um gás misto, cuja cromatografia foi realizada imediatamente após encher o *bag*. Em seguida, esse *bag* foi armazenado à temperatura ambiente para que a cromatografia fosse repetida após 9 dias de estocagem do gás misto.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 16, observou-se uma redução significativa no valor do PCI, diminuindo de 22,1 para 0,4 MJ kg⁻¹. Consequência da redução nos teores de gases combustíveis, que passaram de 60,5% no dia da análise inicial para 0,5% (Σ dos teores da Tabela 16), após 9 dias de armazenamento em *Tedlar bags*, confirmando a permeabilidade dos gases. Além disso, após 9 dias de armazenamento, os gases: CO, C₂H₂, H₂ e CH₄ mostraram maior permeabilidade no saco *Tedlar* quando comparados com outros gases (Tabela 16) ao longo do período de armazenamento. Por outro lado, os gases N₂ e O₂, devido à sua prevalência no ambiente (21% de O₂ e 78% de N₂), apresentaram um aumento nos teores desde a análise inicial para análise pós 9 dias, passando de 7,9% de O₂ e 31,7% de N₂ para 20% de O₂ e 78,8% de N₂ (Tabela 16). Esses resultados podem também indicar possível falha na válvula do *TedLar bag*.

Cabe salientar que a seleção e escolha dos *TedLar bags* neste trabalho foi devido a alguns estudos publicados (Silva, 2021; Dias, 2020) que sugeriram a utilização de *Tedlar bags* com válvulas de polipropileno para o armazenamento de amostras gasosas, por serem resistentes à permeação de gás para dentro ou fora (apresentando baixa permeabilidade), serem quimicamente inertes, não alterarem a composição da amostra e garantirem a integridade da amostra (DIAS, 2020).

5 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que a caracterização da biomassa de cigarro apreendido por meio das análises termogravimétricas, elementares e caloríficas é essencial, visto que isso pode garantir a eficácia do processo de gaseificação. Além disso, a importância de otimizar a temperatura no processo de gaseificação da biomassa do cigarro para a geração de energia, visto que o aumento de 480 para 585 °C resultou em maiores teores de gases combustíveis e menores de gases não combustíveis, o que proporcionou um maior valor de poder calorífico inferior. Também foi constatado a necessidade de estudos para avaliar diferentes tipos de *bag* a serem utilizados para coleta e armazenamento, a fim de escolher o mais adequado para garantir a composição dos gases de síntese desde a coleta até o dia de execução das análises. Embora em planta piloto foi possível atender à temperatura requerida pelo CONAMA (≥ 800 °C), os resultados foram inconclusivos devido à permeação dos gases pelas paredes dos *Tedlar bags*. Com essa discrepância foi difícil comparar a composição dos gases entre as duas escalas (laboratorial e piloto). Contudo, é possível concluir que o uso da biomassa de cigarros apreendidos para gaseificação e geração de energia pode contribuir para o cumprimento dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável visto que, ao transformar resíduos em uma fonte de energia renovável, estamos promovendo a sustentabilidade ambiental, reduzindo a quantidade de resíduos descartados de forma inadequada e aproveitando recursos de forma mais eficiente. Além disso, essa prática pode ajudar a mitigar os impactos negativos do descarte inadequado de cigarros apreendidos, promovendo a economia circular e a utilização responsável dos recursos disponíveis.

6 REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M.; NI, D.; SIMSON, A. Evaluation of biochars derived from food waste for synthesis gas production via pyrolysis and CO₂ gasification. *Biomass and Bioenergy*, v. 143, n. November, p. 105883, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105883>

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE, v. 1, p. 52, 2020.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama Dos Sólidos. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019, p. 68, 2019.

AGUIARE, E.S., RIBEIRO, M. M., VIANA, JÉSSICA HERZOG, PONTES, A. N. Panorama da disposição de resíduos sólidos urbanos e sua relação com os impactos socioambientais em estados da Amazônia brasileira. CC, p. 12, 2021.

<https://doi.org/10.1590/2175-3369.013.e20190263>

AHMAD, A. A. et al. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 1333-1347, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.030>

ALNOUSS, A.; MCKAY, G.; AL-ANSARI, T. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. *Journal of Cleaner Production*, v. 242, p. 118499, 2020a.

ALNOUSS, A.; MCKAY, G.; AL-ANSARI, T. A comparison of steam and oxygen fed biomass gasification through a techno-economic-environmental study. *Energy Conversion and Management*, v. 208, n. February, p. 112612, 2020b.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112612>

ARAÚJO, D. J. C.; MACHADO, A. V.; VILARINHO, M. C. L. G. Availability and Suitability of Agroindustrial Residues as Feedstock for Cellulose-Based Materials: Brazil Case Study. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, n. 10, p. 2863-2878, 2019.

<https://doi.org/10.1007/s12649-018-0291-0>

ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>

PMid:22035903

ASADULLAH, M. et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 20, p. 7935-7943, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.048>

PMid:20547451

ÁSPET, C. T. et al. Solid waste generation model validation and economic loss estimation due lack of recycling. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 94, n. 3, p. 1-10, 2022.

<https://doi.org/10.1590/0001-3765202220210207>

PMid:35857960

ASSOCIATION, W. B. GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2020 World Bioenergy

Association. World Bioenergy Association, p. 3; 23; 49, 2020.

ASSUNÇÃO, F. P. DA C. et al. A Systematic Approach to Thermochemical Treatment of Municipal Household Solid Waste into Valuable Products: Analysis of Routes, Gravimetric Analysis, Pre-Treatment of Solid Mixtures, Thermochemical Processes, and Characterization of Bio-Oils and Bio-Adso. *Energies*, v. 15, n. 21, 2022.

<https://doi.org/10.3390/en15217971>

AUGUSTO, F. Cromatografia a gás: curso em diapositivos. *Revista Chemkeys*, n. 7, p. 1-10, 2018.

<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i7.9607>

BATISTA, DOUGLAS; SOUZA, GUTEMBERG BATISTA DE. Destinação sustentável do cigarro, p. 94-110, 2023.

BELTRAME, B.; NETO, J. O. DO N. o papel da aneel na regulação do setor elétrico brasileiro. *Cadernos Da Escola De Direito*, v. 27, n. 1, p. 1-19, 2017.

BENEDIKT, F. et al. Fuel flexible gasification with an advanced 100 kW dual fluidized bed steam gasification pilot plant. *Energy*, v. 164, p. 329-343, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.146>

BIEN, J. Production and use of waste-derived fuels in Poland: Current status and perspectives. *Production Engineering Archives*, v. 27, n. 1, p. 36-41, 2021.

<https://doi.org/10.30657/pea.2021.27.5>

BIZZO, W. A. Purificação do produto de gaseificação de biomassa. *Tecnologia da gaseificação de biomassa*, p. 412, 2010.

BOT, B. V. et al. Energetic and economic analysis of biomass briquettes production from agricultural residues. *Applied Energy*, v. 321, n. May, p. 119430, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119430>

CARASCHI, J. C. et al. Evaluation of biomass properties for the production of solid biofuels. *Floresta e Ambiente*, v. 26, n. Specialissue2, 2019.

<https://doi.org/10.1590/2179-8087.043318>

CHAN, T. et al. Identifying Counterfeit Cigarettes Using Environmental Pollen Analysis: An Improved Procedure*. *Journal of Forensic Sciences*, v. 65, n. 6, p. 2138-2145, 2020a.

<https://doi.org/10.1111/1556-4029.14540>

PMid:32804422

CHAN, W. P. et al. Analytical assessment of tar generated during gasification of municipal solid waste: Distribution of GC-MS detectable tar compounds, undetectable tar residues and inorganic impurities. *Fuel*, v. 268, n. December 2019, p. 1-10, 2020b.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117348>

CHAVES, C. I. O.; PARAN, C.; setembro, b. de um gaseificador concorrente utilizando Mazilaurus DE UM gaseificador concorrente utilizando Mazilaurus Itaúba. 2012.

CHAVES, G. DE L. D.; SIMAN, R. R.; SENA, L. G. Assessment tool for integrated solid waste management municipal plans: Part 1. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 25, n. 1, p. 167-179, 2020.

<https://doi.org/10.1590/s1413-4152202020180120a>

(CONAMA), C. N. DO M. A. RESOLUÇÃO CONAMA no 316, de 29 de outubro de 2002. *Resoluções Do Conama*, v. 23, n. 9, p. 614-621, 2002.

CUNHA, D. A.; CARVALHO, L. C. Tratamento e disposição final de resíduos sólidos urbanos (rsu) com vistas à geração de energia: estudo de caso em usina termoquímica em fase de implantação em Boa Esperança - MG. p. 20, 2021.

DA RÓZ, A. L. et al. Maximization of fixed carbon content in biochar applied to carbon sequestration. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 8, p. 810-814, 2015.

<https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n8p810-814>

DA SILVA, V. M. desenvolvimento e validação de método cromatográfico para determinação de gases sintetizados a partir de combustível derivado de resíduo sólido urbano gerados durante o processo de pirólise. p. 142, 2021.

DE AGUIAR, E. S. et al. Overview of urban waste disposal and its relationship with socioenvironmental impacts in the states of the Brazilian Amazon. *Urbe*, v. 13, p. 1-12, 2021.
DE CARVALHO, N. R. et al. Physical and chemical characterization of biomass used as solid fuel in a boiler. *Química Nova*, v. 44, n. 1, p. 35-40, 2021.

DE MENEZES NETO, J. T.; ALVES, A. J.; CARVALHAES, V. An efficiency study on the urban solid waste gasification process for electric power generation. Proceedings of the 2017 18th International Scientific Conference on Electric Power Engineering, EPE 2017, 2017. <https://doi.org/10.1109/EPE.2017.7967305>

DE OLIVEIRA, D. C. et al. Gas cleaning systems for integrating biomass gasification with FischerTropsch synthesis - A review of impurity removal processes and their sequences. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 172, n. March 2022, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113047>

DENG, L. et al. Numerical Investigation on Cofiring Characteristics of Biomass Syngas and Coal in a 660-MW Tower Boiler. Journal of Energy Engineering, v. 148, n. 3, p. 1-13, 2022. DIAS, J. W. C. Bolsas de amostragem de tedlar com válvula de polipropileno. Manual de operação. Energética Qualidade do Ar. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000829](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000829)

<http://www.energetica.ind.br/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-bolsas-tedlar_rev-00.pdf>. Acessado em: 09 Dezembro, 2023

DIEGO, T.; SILVA, P. Avaliação De Biomassas Residuais Para Fins Energéticos. n. 2019, p. 1-10, 2020.

DOQ-CGCRE-008. DOQ-CGCRE-008. 2020. <https://doi.org/10.1088/1475-7516/2020/08/008>

DORFMAN, A.; FRANÇA, A. B. C.; FRANÇA, R. F. Political Commodities and Sovereignty Management: Cigarette Smuggling across Brazil's Southern Borders. Geopolitics, v. 22, n. 4, p. 863-886, 2017. <https://doi.org/10.1080/14650045.2017.1356288>

EMBRAPA. Reforma do biogás - revisão. Circular Técnica, p. 1-9, 2014.

FERREIRA, C. R. N. et al. Gasification of municipal refuse-derived fuel as an alternative to waste disposal: Process efficiency and thermochemical analysis. Process Safety and Environmental Protection, v. 149, n. x, p. 885-893, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.03.041>

FERREIRA, H. G. R. et al. Resíduos Sólidos Urbanos (Rsu): Uma Análise Do Setor Energético . Em Ascensão Com Base No Impacto Ambiental E Na Qualidade De Vida. Formação (Online), v. 27, n. 51, p. 65-83, 2020. <https://doi.org/10.33081/formacao.v27i51.6794>

FILHO, D. M.; COELHO, S. T.; PERECIN, D. Opportunities and Challenges of Gasification of Municipal Solid Waste (MSW) in Brazil. *Energies*, v. 15, n. 8, p. 1-13, 2022.

<https://doi.org/10.3390/en15082735>

FILHO, J. S. P. POTENCIAL ENERGÉTICO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS. p. 93, 2020. GAO, W. et al. Techno-economic evaluation of biomass-to-synthesis gas (BtS) based on gasification. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*, v. 13, n. 2, p. 83-90, 2018.

<https://doi.org/10.1080/15567249.2016.1241839>

GENERATION, E. com Characterization of Mexican Waste Biomass Relative to Energy

Generation. v. 15, n. 4, p. 8529-8553, 2020.

<https://doi.org/10.15376/biores.15.4.8529-8553>

GHOSH, D. et al. Microbial assemblage for solid waste bioremediation and valorization with an essence of bioengineering. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 16797-16816, 2023.

<https://doi.org/10.1007/s11356-022-24849-x>

PMid:36595166

GLAZOV, S. V. Estimation of the Characteristics of the Partial Oxidation Conversion of Organic Fuel Gasification Products to a Synthesis Gas. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 53, n. 3, p. 378-388, 2019.

<https://doi.org/10.1134/S0040579519020052>

GÓMEZ-SIURANA, A. et al. Study of the oxidative pyrolysis of tobacco-sorbitol-saccharose mixtures in the presence of MCM-41. *Thermochimica Acta*, v. 530, p. 87-94, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.12.008>

HAENSEL, T. et al. Pyrolysis of cellulose and lignin. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 18, p. 8183-8189, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.047>

HAVILAH, P. R. et al. Biomass Gasification in Downdraft Gasifiers: A Technical Review on Production, Up-Gradation and Application of Synthesis Gas. *Energies*, v. 15, n. 11, 2022.

<https://doi.org/10.3390/en15113938>

HAZBEHIEAN, M.; MOKHTARIAN, N.; HALLAJISANI, A. Converting the cigarette butts into valuable products using the pyrolysis process. *Global Journal of Environmental Science and Management*, v. 8, n. 1, p. 133-150, 2022.

HERMOSO-ORZÁEZ, M. J. et al. Thermochemical and economic analysis for energy recovery by the gasification of WEEE plastic waste from the disassembly of large-scale outdoor obsolete

luminaires by LEDs in the alto alentejo region (Portugal). *Applied Sciences* (Switzerland), v. 10, n. 13, 2020.

<https://doi.org/10.3390/app10134601>

HLINA, M. et al. Production of high quality syngas from argon / water plasma gasification of biomass and waste. *Waste Management*, v. 34, n. 1, p. 63-66, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.018>

PMid:24148259

HU, Z. et al. Thermodynamic equilibrium simulation on the synthesis gas composition in the context of underground coal gasification. *Fuel*, v. 293, n. December 2020, p. 120462, 2021.

INFIESTA, L. R. et al. Design of an industrial solid waste processing line to produce refuse-derived fuel. *Journal of Environmental Management*, v. 236, n. January, p. 715-719, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120462>

KAZA, S. et al. A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. *Urban Development Series. Anais...* Washington: 2018.

<https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0>

KE, C. et al. Energy conversion performances during biomass air gasification process under microwave irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 7, p. 0-9, 2022.

KOSCIEJEW, M. Public libraries and the UN 2030 Agenda for Sustainable Development. *IFLA Journal*, v. 46, n. 4, p. 328-346, 2020.

<https://doi.org/10.1177/0340035219898708>

KOUSHESHI, N. et al. Effect of syngas composition on the combustion and emissions characteristics of a syngas/diesel RCCI engine. *Energies*, v. 13, n. 1, 2020.

<https://doi.org/10.3390/en13010212>

KUMAR, A.; SAINI, K.; BHASKAR, T. Advances in design strategies for preparation of biochar based catalytic system for production of high value chemicals. *Bioresource Technology*, v. 299, n. October 2019, p. 122564, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122564>

PMid:31879059

KUO, J. H. et al. Experimental investigation of synthetic gas composition in a two-stage fluidized bed gasification process: effect of activated carbon as bed material. *Environmental Technology* (United Kingdom), v. 38, n. 9, p. 1169-1175, 2017.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1220430>

PMid:27540693

LAPUERTA, M. et al. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 9, p. 828-837,

2008.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.02.001>

LA VILLETТА, M. COSTA, M. MASSAROTTI, N. Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.74, p. 71-88, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.027>

LAZZARI NICOLA, MATHEUS; MARGARIDO, MARIO ANTONIO; ASSIS SHIKIDA, PERY FRANCISCO. Uma Análise Sobre a Estratégia De Elevação De Preço Via Tributação Ou Preço Mínimo Para Redução Do Consumo De Tabaco No Brasil. *Informe GEPEC*, v. 26, p. 314-331, 2022.

<https://doi.org/10.48075/igepec.v26i2.29234>

LEPAGE, T. et al. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, v. 144, November 2020, p. 105920, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>

LI, J. et al. Energy recovery from composite acetate polymer-biomass wastes via pyrolysis and CO₂-assisted gasification. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, v. 143, n. 4, p. 1-12, 2021.

<https://doi.org/10.1115/1.4048245>

LI, S.; LI, C.; SHAO, Z. Microwave pyrolysis of sludge: a review. *Sustainable Environment Research*, v. 32, n. 1, 2022.

<https://doi.org/10.1186/s42834-022-00132-z>

LIMA, P. DE M. et al. Cost analysis of the strategic planning of the integrated urban solid waste system in Campo Grande, Mato Grosso do Sul. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 27, n. 4, p. 749-759, 2022.

<https://doi.org/10.1590/s1413-415220210216>

LOMBARDI, L.; CARNEVALE, E.; CORTI, A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. *Waste Management*, v. 37, p. 26-44, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>

PMid:25535103

LU, Y. J.; TSAI, M. J.; CHANG, F. C. Forest Waste Derived Fuel with Waste Cooking Oil. *Energy Procedia*, v. 105, p. 1250-1254, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.434>

LUNGULEASA, A.; SPIRCHEZ, C.; FOTIN, A. Research on Briquettes Obtained From Shredded Tobacco Cigarettes, As a Ligno-Cellulose Fuel. *Pro Ligno*, v. 13, n. 4, p. 579-585, 2017.

MAALOUF, A.; MAVROPOULOS, A. Re-assessing global municipal solid waste generation. *Waste Management and Research*, 2022.

<https://doi.org/10.1177/0734242X221074116>

PMid:35075952 PMCID:PMC10114251

MACEDO, L. A.; ROUSSET, P. L. A.; VALE, A. T. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis da torrefação de resíduos vegetais. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 34, n. 80, 2014.

<https://doi.org/10.4336/2014.pfb.34.80.747>

MAIA, I. M. O. Proposta de metodologia experimental para a análise e quantificação da emissão de metano com aplicação na produção de carvão vegetal em laboratório. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

MANFRIN, J. et al. Development of biochar and activated carbon from cigarettes wastes and their applications in Pb²⁺ adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 2, p. 0-2, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104980>

MARCELINO, M. M.; MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Caracterização da biomassa da casca de coco para obtenção de energia. *Bahia Análise & Dados*, v. 27, n. 1, p. 336-355, 2018.

MARCHI, C. M. D. F.; PIMENTEL, P. C. B.; NASCIMENTO, M. C. P. Os resíduos sólidos no contexto da educação ambiental, do ecossistema manguezal e da fotografia. *Ambiente & Sociedade*, v. 25, 2022.

<https://doi.org/10.1590/1809-4422asoc20210102r215ao>

MARCHI, J.; MACHADO, E.; TREVISAN, M. Descarte e destinação adequados aos resíduos pósconsumo de cigarros: Inovação e alternativas possíveis. p. 15, 2014.

MATSAKAS, L. et al. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 26, p. 69-83, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2017.01.004>

MEI, B. et al. Exploration on laminar flame propagation of ammonia and syngas mixtures up to 10 atm. *Combustion and Flame*, v. 220, p. 368-377, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.07.011>

MOHAMMED, M. A. A. et al. Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 52, n. 2, p. 1555-1561, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.023>

MONIR, M. U. et al. Hydrogen-rich syngas fermentation for bioethanol production using *Sacharomyces cerevisia*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 36, p. 18241-18249, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.246>

MOREIRA, D. E. A.; CRUZ, V. H. [001] Pedido de patente de invenção para a inovação ao combate ao tabaco ilícito pela produção . v. 2, n. 21, 2023.

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. July, p. 998-1023, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.042>

NASCIMENTO, R. F.; Lima, A. C. A.; Barbosa, P. G. A. Silva, V. P. A. *Cromatografia gasosa: Aspectos teóricos e práticos*. Universidade Federal do Ceará: UFC, 2018. P.159-334.

NOGUEIRA, T. DE F. et al. Perspectives for the production of maritime fuels with neutral carbon emission in Brazil. *Rio Oil and Gas Expo and Conference*, v. 20, n. 2020, p. 553-554, 2020.

<https://doi.org/10.48072/2525-7579.rog.2020.553>

ONOREVOLI, B. Aproveitamento Da Torta Residual Obtida Como Subproduto Da Extração De Óleo Das Sementes De Tabaco Energético Através Da Pirólise: Caracterização Do Bio-Óleo E Biochar. p. 1-144, 2016.

OTTO, C.; KEMPKA, T. Synthesis gas composition prediction for underground coal gasification using a thermochemical equilibrium modeling approach. *Energies*, v. 13, n. 5, 2020.

<https://doi.org/10.3390/en13051171>

PFEIFER, C.; KOPPATZ, S.; HOFBAUER, H. Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 1, n. 1, p. 39-53, 2011.

<https://doi.org/10.1007/s13399-011-0007-1>

POLÁČIK, J. et al. Emission of fine particles from residential combustion of wood: Comparison of automatic boiler, manual log feed stove and thermo-gravimetric analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 279, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123664>

PRADHAN, A. et al. Syngas as An Alternative Fuel Used in Internal Combustion Engines: A Review. *Journal of Pure and Applied Science & Technology*, v. 5, n. 2, p. 51-66, 2015.

QUITETE, C. P. B.

SOUZA, M. M. V. M. Remoção do alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 689-698, 2014.

RAHIM, M. R. et al. Review: Development of Gasification Technology and Its Application. *Jurnal Teknologi*, v. 84, n. 1, p. 193-210, 2022.

<https://doi.org/10.11113/jurnalteknologi.v84.17709>

RAMOS, A.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 110, n. May, p. 188-206, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.048>

REGIANE, R. K. et al. Agroindustrial wastes as a support for the immobilization of lipase from thermomyces lanuginosus: Synthesis of hexyl laurate. *Biomolecules*, v. 11, n. 3, p. 1-15, 2021.

RÍOS-BADRÁN, I. M. et al. Production and characterization of fuel pellets from rice husk and wheat straw. *Renewable Energy*, v. 145, p. 500-507, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.048>

SABOL, G.; KIŠ, D.; KALAMBURA, S. Analysis of Trends and Challenges of a Worldwide Solid Waste Management with Emphasis on Covid-19 Pandemic-A Review. *Tehnicki Vjesnik*, v. 29, n. 5, p. 1782-1787, 2022.

<https://doi.org/10.17559/TV-20220216083522>

SANTOS, H.; DE SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Perovskite-type mixed oxides as catalyst for syngas production by methane conversion. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1441-1468, 2015.

<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150079>

SANTOS JUNIOR, C. F. DOS; SANTOS, E. E. gaseificação em leito fixo de amostras de cigarros apreendidos. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2023.

SANTOS, S. M. et al. Waste Gasification Technologies: A Brief Overview. *Waste*, v. 1, n. 1, p. 140-165, 2022.

<https://doi.org/10.3390/waste1010011>

SENNECA, O. et al. Smoldering combustion in cigarette smoking and generation of combustion byproducts. *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 10, p. 1389-1398, 2008.

<https://doi.org/10.1089/ees.2007.0191>

SILVA, E. et al. Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis - Volume 1*, p. 1200, 2012.

SILVA, V. M. et al. A gas chromatography method for simultaneous quantification of inorganic gases and light hydrocarbons generated in thermochemical processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 32, n. 6, p. 1143-1150, 2021.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210015>

SKOOG, DOUGLAS A., HOLLER, F. JAMES, CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. Seventh Ed ed. United States of America: Cengage Learning, 2016.

SOUZA, J. G. DE; ALVES, M. R. Caracterização Química De Biocarvões Produzidos a Partir De Biossólido E Bagaço De Cana-De-Açúcar. *Colloquium Exactarum*, v. 14, n. 1, p. 154-163, 2023.
<https://doi.org/10.5747/ce.2022.v14.e394>

SWAMINATHAN, S. G. Environmental Effects of Covid-19 in India: A Qualitative Analysis. *Bioscience Biotechnology Research Communications*, v. 14, n. 3, p. 1376-1380, 2021. SZKLO, A. S.
<https://doi.org/10.21786/bbrc/14.3.70>

IGLESIAS, R. M. Interference by the tobacco industry in data on cigarette consumption in Brazil. *Cadernos de Saude Publica*, v. 36, n. 12, p. 1-7, 2021.

TEZER, Ö. et al. Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 34, p. 15419-15433, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.158>

TORRES; LANGE, L. C. Technological routes, challenges and potential for municipal solid waste energetic valorization by coprocessing in Brazil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 27, n. 1, p. 25-30, 2022. UD DIN, Z.; ZAINAL, Z. A. Biomass integrated gasification-SOFC systems: Technology overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 1356-1376, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.013>

VAMVUKA, D.; TSAGRIS, G.; LOULASHI, C. Co-Gasification Performance of Low-Quality Lignite with Woody Wastes Using Greenhouse Gas CO₂-A TG-MS Study. *Sustainability*, v. 15, n. 12, p. 9818, 2023.
<https://doi.org/10.3390/su15129818>

VIANA, N. A. Aproveitamento energético de biomassas residuais florestais do Cerrado para produção de gás de síntese por meio do processo de gaseificação. Instituto de Química, p. 155, 2015.

VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia. p. 56, 2012.

VISSOTTO, J. P. et al. Caracterização de Pinus , Eucaliptus , Casca de Eucaliptus e Resíduos Florestais e de Destoca para fins energéticos. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, p. 10, 2012.

VOIGTLANDER, T.; SEYE, O. Caracterização física termica de biomassa local. Enepex, 2011. WANG, W. et al. Bioenergy development in Thailand based on the potential estimation from crop residues and livestock manures. Biomass and Bioenergy, v. 144, n. May 2020, p. 105914, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105914>

WARNECKE, R. Gasification of biomass: Comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier. Biomass and Bioenergy, v. 18, n. 6, p. 489-497, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00009-X)

WU, W. et al. Study on Characteristics of Synthesis Gas Generation During Catalytic Gasification of Municipal Solid Waste. Procedia Environmental Sciences, v. 31, p. 505-513, 2016. XU, T. et al. Comparative study of MxOy (M = Cu, Fe and Ni) supported on dolomite for syngas production via chemical looping reforming with toluene. Energy Conversion and Management, v. 199, n. August, p. 111937, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111937>

YANG, Y. et al. Gasification of refuse-derived fuel from municipal solid waste for energy production: a review. Environmental Chemistry Letters, v. 19, n. 3, p. 2127-2140, 2021. ZENG, J.; XIAO, R.; YUAN, J. High-quality syngas production from biomass driven by chemical looping on a PY-GA coupled reactor. Energy, v. 214, p. 118846, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118846>

ZHANG, L. et al. Clean synthesis gas production from municipal solid waste via catalytic gasification and reforming technology. Catalysis Today, v. 318, n. 3, p. 39-45, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.050>

ZHANG, Z.; PANG, S. Experimental investigation of tar formation and producer gas composition in biomass steam gasification in a 100 kW dual fluidised bed gasifier. Renewable Energy, v. 132, p. 416-424, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.144>

ZHAO, D. et al. Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 102, p. 114-123, 2013. ZHOU, S. et al. The pyrolysis of cigarette paper under the conditions that simulate cigarette smouldering and puffing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 104, n. 3, p. 1097- 1106, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1354-7>

ZHOU, T. et al. Impact of wide particle size distribution on the gasification performance of biomass in a bubbling fluidized bed gasifier. *Renewable Energy*, v. 148, p. 534-547, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.059>

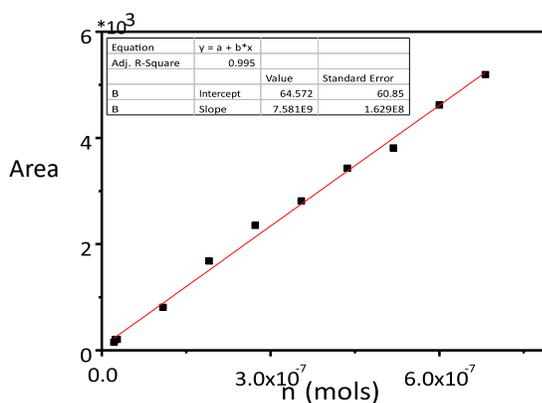
7 ANEXOS

ANEXO I

Curva analítica de cada padrão expressa em área x número de mols. Condições cromatográficas: T_{inj} = 200 °C; $T_{det FID}$ = 250 °C; $T_{det TCD}$ = 250 °C; T_{forno} = 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C, split 1:15 e $P_{inicial}$: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.

Padrão de hidrogênio (H₂)

		Split=	15
		fd=	1
		H ₂	
Volume injetado	volume	mol	Área
8	0,533333	2,182572E-08	152,2
9	0,600000	2,455394E-08	200,8
10	0,666667	2,728215E-08	205,4
40	2,666667	1,091286E-07	807,2
70	4,666667	1,909751E-07	1681,5
100	6,666667	2,728215E-07	2352,3
130	8,666667	3,546680E-07	2812
160	10,666667	4,365144E-07	3429,2
190	12,666667	5,183609E-07	3811,1
220	14,666667	6,002073E-07	4618,6
250	16,666667	6,820538E-07	5190,7

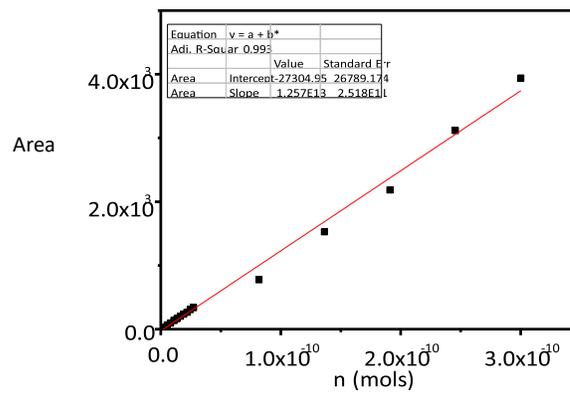


Padrao de oxigénio (O₂)

split= 15

fd= 5

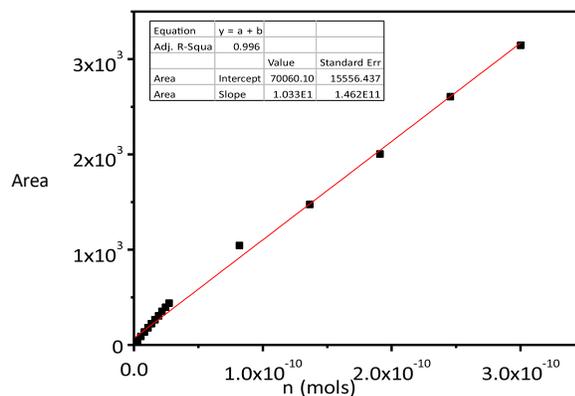
Volume injetado	volume	mol	Área
0,3	0,020000	8,184646E-10	1,032800E+04
0,4	0,026667	1,091286E-09	1,372500E+04
0,6	0,040000	1,636929E-09	1,522500E+04
0,8	0,053333	2,182572E-09	2,383500E+04
1	0,066667	2,728215E-09	3,111000E+04
2	0,133333	5,456430E-09	6,324000E+04
3	0,200000	8,184646E-09	9,520500E+04
4	0,266667	1,091286E-08	1,342950E+05
5	0,333333	1,364108E-08	1,658100E+05
6	0,400000	1,636929E-08	2,015550E+05
7	0,466667	1,909751E-08	2,360100E+05
8	0,533333	2,182572E-08	2,641200E+05
9	0,600000	2,455394E-08	3,060900E+05
10	0,666667	2,728215E-08	3,363750E+05
30	2,000000	8,184646E-08	7,743000E+05
50	3,333333	1,364108E-07	1,526720E+06
70	4,666667	1,909751E-07	2,183940E+06
	6,000000	2,455394E-07	3,115290E+06
	7,333333	3,001037E-07	3,939740E+06



Padrão de nitrogênio (N₂)

Split=	15
fd=	1,25
N ₂	

Volume injetado	volume	mol	área
0,3	0,020000	8,184646E-10	1,832500E+04
0,4	0,026667	1,091286E-09	2,362500E+04
0,6	0,040000	1,636929E-09	2,808000E+04
0,8	0,053333	2,182572E-09	3,880500E+04
1	0,066667	2,728215E-09	4,609500E+04
2	0,133333	5,456430E-09	8,808000E+04
3	0,200000	8,184646E-09	1,355550E+05
4	0,266667	1,091286E-08	1,778700E+05
5	0,333333	1,364108E-08	2,228550E+05
6	0,400000	1,636929E-08	2,641800E+05
7	0,466667	1,909751E-08	3,051900E+05
8	0,533333	2,182572E-08	3,511650E+05
9	0,600000	2,455394E-08	3,944850E+05
10	0,666667	2,728215E-08	4,390200E+05
30	2,000000	8,184646E-08	1,044390E+06
50	3,333333	1,364108E-07	1,474440E+06
70	4,666667	1,909751E-07	2,003870E+06
90	6,000000	2,455394E-07	2,606010E+06
110	7,333333	3,001037E-07	3,145070E+06

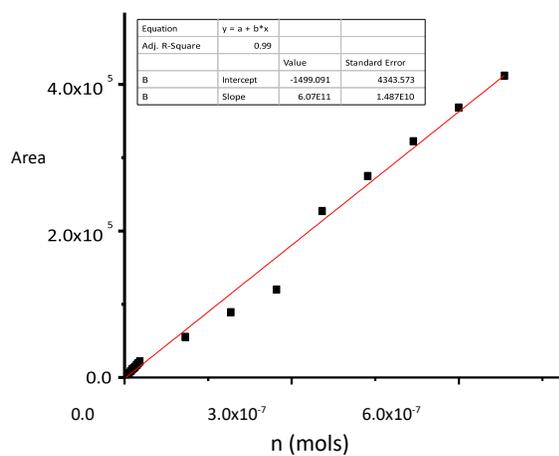


Padrão de monóxido de carbono (CO)

Split=	15
fd=	1

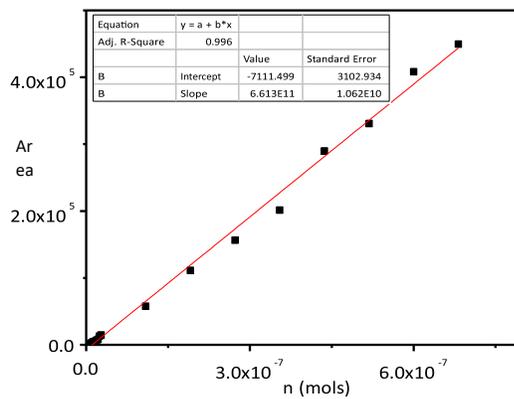
CO

Volume injetado	volum	mol	área
1	0,066667	2,728215E-09	2235,2
2	0,133333	5,456430E-09	4151,1
3	0,200000	8,184646E-09	5957,3
4	0,266667	1,091286E-08	8505,3
5	0,333333	1,364108E-08	10571,4
6	0,400000	1,636929E-08	12756,9
7	0,466667	1,909751E-08	14470,8
8	0,533333	2,182572E-08	16992,2
9	0,600000	2,455394E-08	19184,3
10	0,666667	2,728215E-08	21658,8
40	2,666667	1,091286E-07	55355,8
70	4,666667	1,909751E-07	89085,1
100	6,666667	2,728215E-07	120015,6
130	8,666667	3,546680E-07	227120,7
160	10,666667	4,365144E-07	274725,9
190	12,666667	5,183609E-07	322200,9
220	14,666667	6,002073E-07	368267,4
250	16,666667	6,820538E-07	411962,1



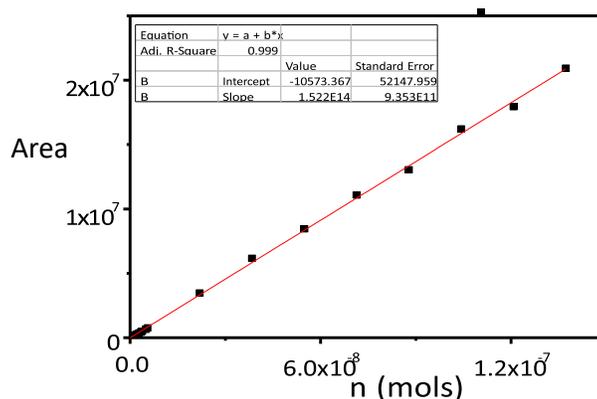
Padrão de dióxido de carbono (CO₂)

		CO ₂	
		Split=	15
		fd=	1
Volume injetado	volume	mol	área
1,00	0,066667	2,728215E-09	551,7
2,00	0,133333	5,456430E-09	1413,1
3,00	0,200000	8,184646E-09	2307,5
4,00	0,266667	1,091286E-08	3110,1
5,00	0,333333	1,364108E-08	4214,9
6,00	0,400000	1,636929E-08	5317,8
7,00	0,466667	1,909751E-08	6809
8,00	0,533333	2,182572E-08	8210,2
9,00	0,600000	2,455394E-08	12888,8
10,00	0,666667	2,728215E-08	14720,4
40,00	2,666667	1,091286E-07	57442,4
70,00	4,666667	1,909751E-07	111216,2
100,00	6,666667	2,728215E-07	156366,2
130,00	8,666667	3,546680E-07	201420,2
160,00	10,666667	4,365144E-07	289687,3
190,00	12,666667	5,183609E-07	330700,8
220,00	14,666667	6,002073E-07	408325,5
250,00	16,666667	6,820538E-07	449391,3



Padrão de eteno/etileno (C₂H₄)

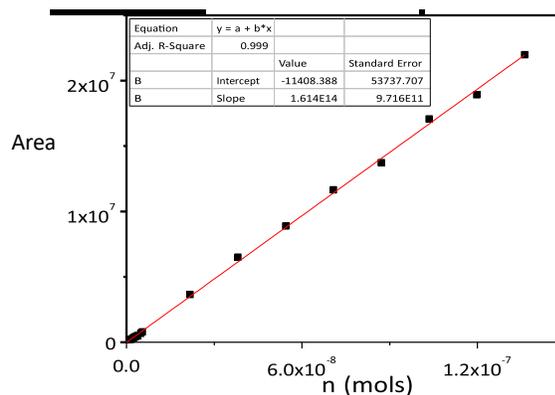
Padrão de eteno/etileno (C ₂ H ₄)			
	Split=	15	
	fd=		4,97
	C ₂ H ₄		
Volume injetado	volume	mol	área
0,1	0,001341	5,489367E-11	21593,6
0,3	0,004024	1,646810E-10	27972,7
0,5	0,006707	2,744683E-10	35077,9
1	0,013414	5,489367E-10	73625,2
2	0,026828	1,097873E-09	141032,7
3	0,040241	1,646810E-09	207395,4
4	0,053655	2,195747E-09	279032,1
5	0,067069	2,744683E-09	341917,4
6	0,080483	3,293620E-09	418493,6
7	0,093897	3,842557E-09	486622,3
9	0,120724	4,940430E-09	646419,7
10	0,134138	5,489367E-09	751104,9
40	0,536553	2,195747E-08	3461823,2
70	0,938967	3,842557E-08	6164148,4
100	1,341382	5,489367E-08	8445595,2
130	1,743796	7,136177E-08	11076012,1
160	2,146211	8,782987E-08	13035869,9
190	2,548625	1,042980E-07	16215768,1
220	2,951040	1,207661E-07	17943101,6
250	3,353454	1,372342E-07	20931988,8



Padrão de etano (C₂H₆)

Split= 15
fd= 5,01

	C ₂ H ₆		
Volume injetado	volume	mol	Área
0,1	0,001331	5,445539E-11	22679,8
0,3	0,003992	1,633662E-10	28395,1
0,5	0,006653	2,722770E-10	34892
1	0,013307	5,445539E-10	75903,6
2	0,026613	1,089108E-09	148163,1
3	0,039920	1,633662E-09	218334,9
4	0,053227	2,178216E-09	290146,7
5	0,066534	2,722770E-09	358194
6	0,079840	3,267324E-09	436583,3
7	0,093147	3,811878E-09	508721,8
9	0,119760	4,900985E-09	677463,9
10	0,133067	5,445539E-09	789109,7
40	0,532269	2,178216E-08	3648547,9
70	0,931470	3,811878E-08	6497857,1
100	1,330672	5,445539E-08	8880247,8
130	1,729874	7,079201E-08	11647360,9
160	2,129075	8,712863E-08	13723508,1
190	2,528277	1,034652E-07	17074862,6
220	2,927478	1,198019E-07	18924268,4
250	3,326680	1,361385E-07	21975427,5



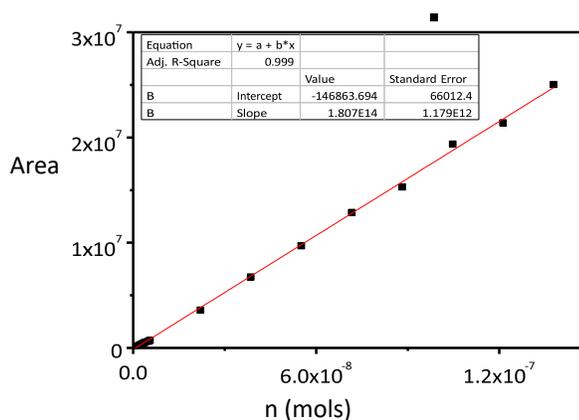
Padrão de propadieno/aleno (C₃H₄)

Split= 15

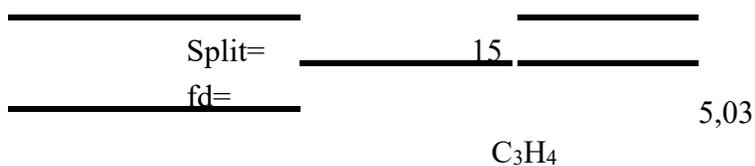
fd= 4,95

C₃H₄

Volume injetado	volume	mol	área
0,1	0,001347	5,511546E-11	17750,9
0,3	0,004040	1,653464E-10	22230,2
0,5	0,006734	2,755773E-10	27319
1	0,013468	5,511546E-10	65871,7
2	0,026936	1,102309E-09	135422,8
3	0,040404	1,653464E-09	201445,2
4	0,053872	2,204618E-09	281453,8
5	0,067340	2,755773E-09	347457,1
6	0,080808	3,306928E-09	432137
7	0,094276	3,858082E-09	515566,2
9	0,121212	4,960391E-09	622343
10	0,134680	5,511546E-09	712638
40	0,538721	2,204618E-08	3590348
70	0,942761	3,858082E-08	6740585,5
100	1,346801	5,511546E-08	9702992,9
130	1,750842	7,165010E-08	12861156,2
160	2,154882	8,818473E-08	15288645,8
190	2,558923	1,047194E-07	19365607,2
220	2,962963	1,212540E-07	21389452,3
250	3,367003	1,377886E-07	25025602



Padrão de propino/metilacetileno (C₃H₄)

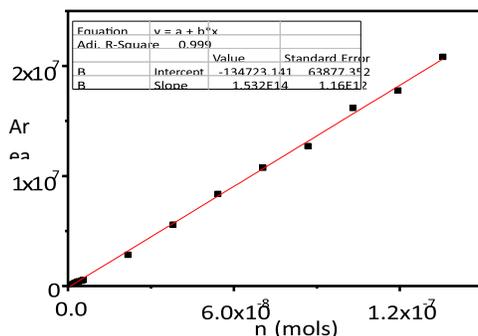


Volume injetado	volume	mol	área
0,1	0,001325	5,423887E-11	12422,30
0,3	0,003976	1,627166E-10	16026,50
0,5	0,006627	2,711944E-10	22009,20
1	0,013254	5,423887E-10	48946,70
2	0,026508	1,084777E-09	106222,90
3	0,039761	1,627166E-09	161156,70
4	0,053015	2,169555E-09	232874,80
5	0,066269	2,711944E-09	288505,10
6	0,079523	3,254332E-09	344922,20
7	0,092777	3,796721E-09	418020,10
9	0,119284	4,881498E-09	482570,80
10	0,132538	5,423887E-09	527417,10
40	0,530152	2,169555E-08	2833989,00
70	0,927767	3,796721E-08	5569376,70
100	1,325381	5,423887E-08	8360788,50
130	1,722995	7,051053E-08	10757753,10
160	2,120610	8,678219E-08	12712014,60
190	2,518224	1,030539E-07	16179534,00
220	2,915838	1,193255E-07	17776253,10

250 3,313453

1,355972E-07

20836339,00

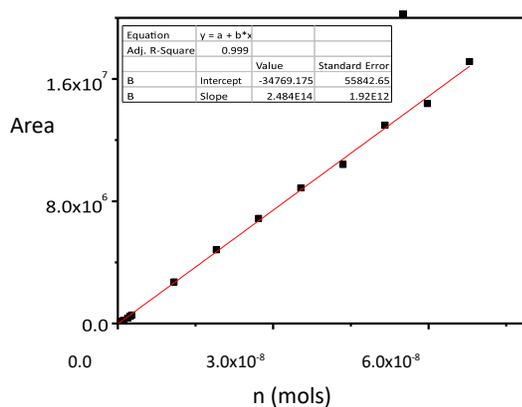
Padrão de isobutano (C₄H₁₀)

Split= 15

fd=

10,04

Volume injetado		C ₄ H ₁₀	
volume		mol	área
0,1	0,000664	2,717346E-11	12841,90
0,3	0,001992	8,152037E-11	32400,20
0,5	0,003320	1,358673E-10	85039,50
1	0,006640	2,717346E-10	69871,30
2	0,013280	5,434692E-10	93801,80
3	0,019920	8,152037E-10	118500,30
4	0,026560	1,086938E-09	215162,10
7	0,046481	1,902142E-09	342972,70
9	0,059761	2,445611E-09	455138,50
10	0,066401	2,717346E-09	545243,80
40	0,265604	1,086938E-08	2721189,50
70	0,464807	1,902142E-08	4818575,80
100	0,664011	2,717346E-08	6869622,30
130	0,863214	3,532550E-08	8872070,30
160	1,062417	4,347753E-08	10394639,70
190	1,261620	5,162957E-08	12980641,90
220	1,460823	5,978161E-08	14387555,70
250	1,660027	6,793365E-08	17135044,60



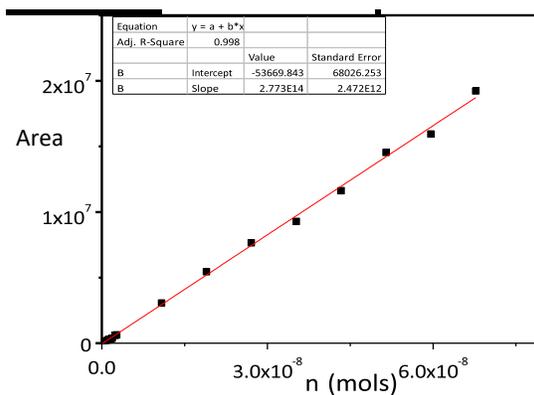
Padrão de n-butano (C₄H₁₀)

Split= 15

fd= 10,07

C₄H₁₀

Volume injetado	volume	mol	área
0,1	0,000662	2,709250E-11	34634,00
0,3	0,001986	8,127751E-11	42733,10
0,5	0,003310	1,354625E-10	29481,70
1	0,006620	2,709250E-10	46357,20
2	0,013241	5,418501E-10	128747,50
3	0,019861	8,127751E-10	163907,40
4	0,026481	1,083700E-09	236976,40
5	0,033102	1,354625E-09	288489,90
6	0,039722	1,625550E-09	313639,30
7	0,046342	1,896475E-09	373402,10
9	0,059583	2,438325E-09	585521,00
10	0,066203	2,709250E-09	630796,40
40	0,264813	1,083700E-08	3063962,90
70	0,463423	1,896475E-08	5444232,20
100	0,662032	2,709250E-08	7654062,20
130	0,860642	3,522026E-08	9281743,50
160	1,059252	4,334801E-08	11624625,20
190	1,257862	5,147576E-08	14547164,30
220	1,456471	5,960351E-08	15952212
250	1,655081	6,773126E-08	19225473,3



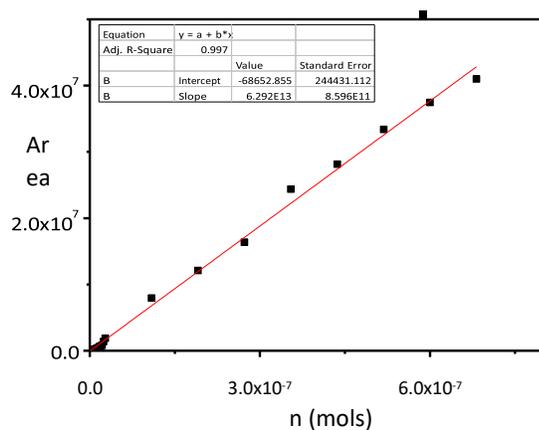
Padrão de metano (CH₄)

Split= 15

fd= 1

CH₄

Volume injetado	volume	mol	área
0,5	0,033333	1,364108E-09	38995,40
1	0,066667	2,728215E-09	81475,50
2	0,133333	5,456430E-09	159615,80
3	0,200000	8,184646E-09	238038,30
4	0,266667	1,091286E-08	317598,20
5	0,333333	1,364108E-08	403986,30
6	0,400000	1,636929E-08	597416,40
7	0,466667	1,909751E-08	706802,10
8	0,533333	2,182572E-08	823712,40
9	0,600000	2,455394E-08	1380533,70
10	0,666667	2,728215E-08	1887234,00
40	2,666667	1,091286E-07	7954013,90
70	4,666667	1,909751E-07	12102288,00
100	6,666667	2,728215E-07	16368281,20
130	8,666667	3,546680E-07	24356530,10
160	10,666667	4,365144E-07	28142687,90
190	12,666667	5,183609E-07	33368770,40
220	14,666667	6,002073E-07	37451745,60
250	16,666667	6,820538E-07	40979479,00

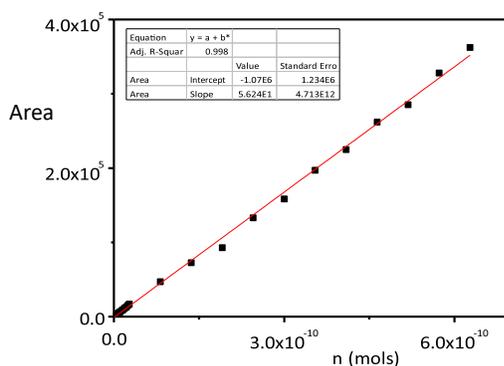


Padrão de propano (C₃H₈)

Split= 15
 fd= 1
 C₃H₈

Volume injetado	volume	mol	área
0,3	0,020000	8,184646E-10	6,352410E+05
0,4	0,026667	1,091286E-09	6,935250E+05
0,6	0,040000	1,636929E-09	8,103150E+05
0,8	0,053333	2,182572E-09	1,129020E+06
1	0,066667	2,728215E-09	1,413750E+06
2	0,133333	5,456430E-09	3,323730E+06
3	0,200000	8,184646E-09	4,655480E+06
4	0,266667	1,091286E-08	6,347700E+06
5	0,333333	1,364108E-08	8,106780E+06
6	0,400000	1,636929E-08	9,447380E+06
7	0,466667	1,909751E-08	1,119460E+07
8	0,533333	2,182572E-08	1,284580E+07
9	0,600000	2,455394E-08	1,503810E+07
10	0,666667	2,728215E-08	1,685310E+07
30	2,000000	8,184646E-08	4,688790E+07
50	3,333333	1,364108E-07	7,264030E+07
70	4,666667	1,909751E-07	9,270810E+07
90	6,000000	2,455394E-07	1,329650E+08
110	7,333333	3,001037E-07	1,583810E+08

130	8,666667	3,546680E-07	1,968820E+08
150	10,000000	4,092323E-07	2,249120E+08
170	11,333333	4,637966E-07	2,618590E+08
190	12,666667	5,183609E-07	2,852560E+08
210	14,000000	5,729252E-07	3,278120E+08
230	15,333333	6,274895E-07	3,623450E+08



Padrão de Etino/acetileno (C₂H₂)

Split=

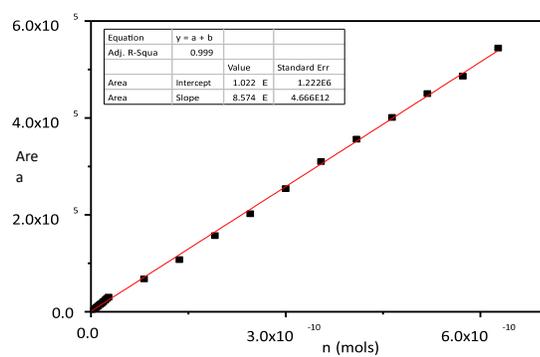
15

fd=

1

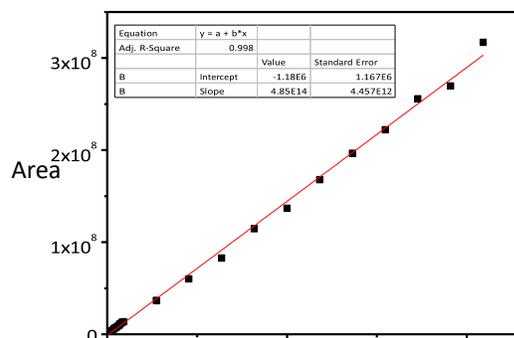
Volume injetado	volume	mol	área
0,3	0,020000	8,184646E-10	1062630,00
0,4	0,026667	1,091286E-09	1362630,00
0,6	0,040000	1,636929E-09	1722990,00
0,8	0,053333	2,182572E-09	2301390,00
1	0,066667	2,728215E-09	2950950,00
2	0,133333	5,456430E-09	5882340,00
3	0,200000	8,184646E-09	8768520,00
4,	0,266667	1,091286E-08	11479400,00
5	0,333333	1,364108E-08	14685000,00
6	0,400000	1,636929E-08	17313600,00
7	0,466667	1,909751E-08	20519100,00
8	0,533333	2,182572E-08	24035500,00
9	0,600000	2,455394E-08	27375500,00
10	0,666667	2,728215E-08	29834600,00
30	2,000000	8,184646E-08	67685500,00
50	3,333333	1,364108E-07	107370000,00

70	4,666667	1,909751E-07	156917000,00
90	6,000000	2,455394E-07	202013000,00
110	7,333333	3,001037E-07	253854000,00
130	8,666667	3,546680E-07	309876000,00
150	10,000000	4,092323E-07	356235000,00
170	11,333333	4,637966E-07	400939000,00
190	12,666667	5,183609E-07	450018000,00
210	14,000000	5,729252E-07	485978000,00
230	15,333333	6,274895E-07	544150000,00



Padrão de propeno (C₃H₆)

Split=		15	
fd=		1	
Volume injetado	volume	mol	área
0,3	0,020000	8,184646E-10	501247,00
0,4	0,026667	1,091286E-09	579810,00
0,6	0,040000	1,636929E-09	739695,00
0,8	0,053333	2,182572E-09	1070430,00
1	0,066667	2,728215E-09	1232340,00
2	0,133333	5,456430E-09	2679630,00
3	0,200000	8,184646E-09	4105410,00
4	0,266667	1,091286E-08	5467940,00
5	0,333333	1,364108E-08	6790170,00
6	0,400000	1,636929E-08	8135520,00
7	0,466667	1,909751E-08	9597810,00
8	0,533333	2,182572E-08	11047300,00
9	0,600000	2,455394E-08	12903800,00
10	0,666667	2,728215E-08	13581400,00
30	2,000000	8,184646E-08	36790500,00
50	3,333333	1,364108E-07	60186900,00
70	4,666667	1,909751E-07	82647300,00
90	6,000000	2,455394E-07	114650000,00
110	7,333333	3,001037E-07	136692000,00
130	8,666667	3,546680E-07	167907000,00
150	10,000000	4,092323E-07	196610000,00
170	11,333333	4,637966E-07	222103000,00
190	12,666667	5,183609E-07	255626000,00
210	14,000000	5,729252E-07	269698000,00
230	15,333333	6,274895E-07	317001000,00



0.0

3.0×10^{-7}
(mols)

$6.0 \times 10^{-7} \text{ n}$

