

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**E ENGENHARIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO**  
**COM CO<sub>2</sub> DE PELLETS E MADEIRA DE *Pinus elliottii***

**Marcia Borghetti**

Caxias do Sul, 2022

**Marcia Borghetti**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO  
COM CO<sub>2</sub> DE PELLETS E MADEIRA DE *Pinus elliottii***

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo Professor Dr. Marcelo Godinho e coorientada pelo Professor Dr. Everton Hillig.

Caxias do Sul, 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B732a Borghetti, Marcia

Avaliação do desempenho do processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> de pellets e madeira de *Pinus elliottii* [recurso eletrônico] / Marcia Borghetti. – 2022.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2022.

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Everton Hillig.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Biomassa. 2. *Pinus elliottii*. 3. Dióxido de carbono. 4. Madeira como combustível. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Hillig, Everton, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.91

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

**Marcia Borghetti**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO  
COM CO<sub>2</sub> DE PELLETS E MADEIRA DE *Pinus elliottii***

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo Professor Dr. Marcelo Godinho e coorientada pelo Professor Dr. Everton Hillig.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM**

Orientador: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Marcelo Godinho  
Universidade de Caxias do Sul

CO-Orientador: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Everton Hillig  
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Banca Examinadora:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Camila Baldasso  
Universidade de Caxias do Sul

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto  
Universidade Federal de Santa Maria

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por tudo o que Ele tem proporcionado em minha Vida.

À minha Família, meu Esposo Julio Cesar pelo apoio e torcida e, em especial, para meu Filho, João Guilherme, por sempre me mostrar que meu maior propósito é ensinar ele a ser uma pessoa melhor para o mundo.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Marcelo Godinho, pela recepção, confiança e paciência em compartilhar seus ensinamentos. Tenho na pessoa do Professor a admiração pelo seu conhecimento incalculável e de grande contribuição para a Pesquisa. Com toda a certeza, os aprendizados adquiridos neste convívio estarão sempre comigo.

Aos Professores Ademir José Zattera, Camila Baldasso, Diego Piazza, Everton Hillig, Matheus Poletto, Rosmary Nichele Brandalise, Venina dos Santos pelos conhecimentos compartilhados nas aulas e orientações.

Meus colegas Bruna Pertile, Caroline Pradella, Edineia Tomazi Stroehner, Juliana Tibola Bertuoli, Lucas Antonio Fantinel e Matheus De Pra Andrade pela acolhida. Agradeço em especial ao meu colega de projeto, Oscar de Almeida Neuwald por toda a ajuda e parceria durante o período de ensaios.

Ao Laboratório de Energia e Bioprocessos (Lebio) da Universidade de Caxias do Sul. O Mestre Christian Manera e a Doutora Daniele Perondi por toda a ajuda e ensinamentos de anos de experiência que me foi passado. Aos bolsistas de iniciação científica Jairton Luis Bonato, Davi Ângelo Zancanaro, Willian Belincanta Ribeiro, Júlio Friguette Clementino da Silva, pelo auxílio nos ensaios e bons momentos de convivência no laboratório.

A Universidade de Caxias do Sul, que como minha *Alma Mater*, me formou como profissional e cidadão. Ao retornar para cursar o Mestrado alguns anos depois de ter concluído minha graduação, fui muito feliz em reencontrar meus queridos Professores, bem como conheci Professores fantásticos nesta segunda jornada.

A empresa Chamape por ceder os pellets para estudo, me receber e explicar todo seu processo de fabricação. A empresa LR Florestal, que além de amigos de longa data, me forneceram a material necessário e compartilharam de seus conhecimentos de toda a tradição familiar que possuem no mercado madeireiro.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVOS .....	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1	Biomassa .....	16
3.1.1	Celulose.....	16
3.1.2	Hemicelulose.....	17
3.1.3	Lignina .....	18
3.2	Densificação da Biomassa (Pellets).....	19
3.3	Geração de Energia a Partir da Biomassa .....	23
3.3.1	Combustão.....	23
3.3.2	Pirólise.....	24
3.3.2.1	Gás .....	26
3.3.2.2	Char.....	26
3.3.2.3	Bio-Óleo.....	28
3.3.3	Gaseificação .....	29
3.3.3.1	Reatores de Gaseificação .....	31
3.4	Estado da Arte sobre Gaseificação de Biomassa Com CO <sub>2</sub> .....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
4.1	Coleta e Caracterização.....	40
4.2	Ensaio de Gaseificação com CO <sub>2</sub> .....	42
4.3	Análise Termogravimétrica .....	46
4.4	Propriedades Estruturais .....	47
4.5	Propriedades Texturais.....	47
4.6	Propriedades Químicas .....	47
4.7	Propriedades Morfológicas .....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1	Caracterização das Biomassas .....	49
5.2	Análise Termogravimétrica .....	50
5.3	Ensaio de Gaseificação.....	53
5.3.1	Produção de Gás Não-Condensável .....	53
5.3.2	Biochar .....	57
5.3.2.1	Propriedades Estruturais (Espectroscopia Raman) .....	58
5.3.2.2	Propriedades Texturais (BET) .....	59
5.3.2.3	Propriedades Químicas (Metais).....	63
5.3.2.4	Propriedades Morfológicas (MEV).....	64
6	CONCLUSÃO .....	68
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	70
8	REFERÊNCIAS.....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros para produção de Pellets (Reprodução <i>ENplus</i> <sup>®</sup> - Parte 3).....	22
<b>Tabela 2</b> – Principais resultados obtidos no trabalho dos autores PHOUNGLAMCHEIK <i>et al.</i> (2020).....	38
<b>Tabela 3</b> – Valores de referência para PCS e PCI dos principais constituintes do gás obtido no processo de gaseificação (BASU, 2010). ....	46
<b>Tabela 4</b> – Características e propriedades das biomassas.....	49
<b>Tabela 5</b> – Concentração dos gases não condensáveis (% mol/mol) das amostras de PEL 66 e PIN 66 obtido nos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> .....	55
<b>Tabela 6</b> – Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) dos gases obtidos nos ensaios de gaseificação nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.....	57
<b>Tabela 7</b> – Eficiência de Gás Frio (EGF) dos gases obtidos nos ensaios de gaseificação nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. ....	57
<b>Tabela 8</b> – Valores I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> para PEL 66 e PIN 66 para os diferentes tempos de gaseificação...	59
<b>Tabela 9</b> – Volume total de poro, mesoporo e microporo do biochar obtido nos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> das amostras PEL 66 e PIN 66.....	61
<b>Tabela 10</b> – Retenção dos metais Ca, Mg, K e Na no biochar das biomassas PEL 66 e PIN 66 obtidos nos diferentes tempos de reação. ....	64



## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Descrição das amostras de <i>Pinus elliottii</i> .....	41
---	----

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura molecular da celulose (OKOLIE <i>et al.</i> , 2021).....	17
<b>Figura 2.</b> Estrutura molecular da hemicelulose (adaptado de OKOLIE <i>et al.</i> , 2021). .....	18
<b>Figura 3.</b> Estrutura molecular da lignina (adaptado de OKOLIE <i>et al.</i> , 2021). .....	19
<b>Figura 4.</b> Ciclo de produção do pellet (adaptado de KONRÁD <i>et al.</i> , 2018). .....	20
<b>Figura 5.</b> Rotas de conversão termoquímica e aplicações (adaptado de PRADHAN <i>et al.</i> , 2018 e REN <i>et al.</i> , 2020).....	23
<b>Figura 6.</b> Reatores de gaseificação de leito fixo contracorrente ou <i>updraft</i> (esquerda) e concorrente ou <i>downdraft</i> (direita) (Adaptado de BANDARA <i>et al.</i> , 2021). .....	32
<b>Figura 7.</b> Reator de leito fluidizado (Adaptado de ZHANG <i>et al.</i> , 2020).....	33
<b>Figura 8.</b> Etapas do processamento de madeira até a obtenção do pellet: (a) toras de <i>Pinus elliottii</i> , (b) desdobramento da madeira, (c) serragem, (d) recebimento de serragem para pelletização, (e) extrusora para produção de pellet, (f) matriz da extrusora e (g) pellet (elaboração da Autora). .....	41
<b>Figura 9.</b> Esquema do reator utilizado para os ensaios de gaseificação. (Adaptado de MANERA <i>et al.</i> (2020)). .....	43
<b>Figura 10.</b> Taxa de aquecimento no interior do reator nos ensaios de gaseificação. ....	44
<b>Figura 11.</b> Análise termogravimétrica (TGA) das amostras de biomassa em atmosfera de CO <sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20 °C.min <sup>-1</sup> . .....	51
<b>Figura 12.</b> Derivada da curva de perda de massa (DTG) das amostras de biomassa em atmosfera de CO <sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20 °C.min <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 13.</b> Conversão das amostras de biomassa em atmosfera de CO <sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20 °C.min <sup>-1</sup> .....	53
<b>Figura 14.</b> Conversão das amostras em função do tempo de reação nos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> . .....	54
<b>Figura 15.</b> Rendimento do gás dos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> (a) PEL 66 e (b) PIN 66 nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.....	56
<b>Figura 16.</b> Espectroscopia Raman do biochar obtido nos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> com (a) PEL 66 e (b) PIN 66 nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. ....	58
<b>Figura 17.</b> Área superficial e conversão nos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> das amostras PEL 66 e PIN 66 nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. ....	60

<b>Figura 18.</b> Histerese observada no poro do biochar obtido nos ensaios de gaseificação com CO <sub>2</sub> com PEL 66 ((a), (c), (e) e (g)) e PIN 66 ((b), (d), (f) e (h)) nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. ....	63
<b>Figura 19.</b> EDS das amostras de material remanescente (a) PEL 66 1,5 minutos, (b) PEL 66 30 minutos, (c) PIN 66 1,5 minutos, (d) PIN 66 30 minutos.....	65
<b>Figura 20.</b> MEV do material remanescente das amostras de PEL 66 (a) 1,5, (c) 10, (e) 30 e (g) 60 minutos e de PIN 66 (b) 1,5, (d) 10, (f) 30 e (h) 60 minutos.....	67

## RESUMO

A gaseificação de resíduos de biomassa com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) pode contribuir com a produção de energia alternativa, obtenção de subprodutos de interesse comercial, além de reduzir as emissões de carbono na atmosfera. A densificação de resíduos de biomassa traz benefícios no seu manuseio e logística, além de aumentar sua densidade energética. O principal objetivo deste trabalho foi comparar parâmetros do gás não-condensável produzido e do sólido remanescente do processo de gaseificação em atmosfera de CO<sub>2</sub> da madeira da biomassa de *Pinus elliottii* (PIN 66) e de resíduos de *Pinus elliottii* densificados (PEL 66). Nos ensaios de caracterização, a amostra de biomassa (PIN 66) apresentou uma densidade aparente de 470 kg/m<sup>3</sup> e a amostra de biomassa densificada (PEL 66) apresentou 1.160 kg/m<sup>3</sup>. Ambas as biomassas apresentaram taxa máxima de perda de massa em 352 °C nos ensaios de análise termogravimétrica. Os ensaios de gaseificação foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo a uma temperatura de 900 °C, utilizando atmosfera de CO<sub>2</sub>, em diferentes tempos de reação: 1,5, 10, 20, 30 e 60 minutos, com aproximadamente 15 gramas de biomassa alimentada em cada ensaio. O gás não condensável produzido foi coletado em *bags* de 10 e 100 L e analisado por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que o rendimento total de gás não-condensável aumenta continuamente com o tempo de reação para ambas as amostras, atingindo um valor máximo de 1,13 NL/g a 60 minutos de reação para a amostra PEL 66 e de 1,10 NL/g a 60 minutos de reação para a amostra PIN 66. Os valores para poder calorífico superior (PCS) foram incrementados com o aumento nos tempos de reação chegando a 6,38 MJ/Nm<sup>3</sup> para PEL 66 e 6,50 MJ/Nm<sup>3</sup> para o PIN 66 para os ensaios de 60 minutos. O sólido remanescente dos ensaios com PEL 66 e PIN 66 indicou uma evolução na conversão conforme o aumento no tempo de reação, atingindo no tempo de 60 minutos 95% para o PEL 66 e 94% para o PIN 66. A avaliação das propriedades do sólido remanescente a partir da espectroscopia Raman mostrou uma reatividade maior para o PIN 66 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 1,35 e 24,6% de participação de mesoporos em sua estrutura) em relação ao PEL 66 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 1,30 e 6,8% de participação de mesoporos em sua estrutura), bem como uma redução da reatividade com o avanço do tempo de reação para ambas as biomassas. O volume total de poro atingiu o valor máximo para o PEL 66 com 30 minutos de reação, atingindo 0,4043 cm<sup>3</sup>/g e o PIN 66 obteve valores máximos com 20 minutos de reação, obtendo 0,3435 g/cm<sup>3</sup> de volume total de poros. A retenção de metais no sólido remanescente diminuiu com o aumento nos tempos dos ensaios, sendo que o sólido remanescente da amostra PEL 66 obtida com 60 minutos de reação apresentou uma retenção de 42,3% de Ca e 31,7% de K, enquanto o sólido remanescente da amostra PIN 66 apresentou uma retenção tendendo a zero para o Ca e 19,2% de K. A discreta diferença obtida nos resultados do gás não-condensável e no material remanescente das biomassas PEL 66 e PIN 66 indicam um caminho promissor para a utilização de resíduos de biomassa densificados em processos de produção de energia.

**Palavras-chave:** biomassa, pellet, gaseificação, CO<sub>2</sub>, *Pinus elliottii*.

## ABSTRACT

The gasification of biomass residues with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) can contribute to the production of alternative energy, obtaining by-products of commercial interest, in addition to reducing carbon emissions into the atmosphere. The densification of biomass waste brings benefits in its handling and logistics, in addition to increasing its energy density. The main objective of this work was to compare parameters of the non-condensable gas produced and the remaining solid of the gasification process in the atmosphere of CO<sub>2</sub> of the biomass wood of *Pinus elliottii* (PIN 66) and residues of densified *Pinus elliottii* (PEL 66). For characterization tests, the biomass sample (PIN 66) presented an apparent density of 470 kg/m<sup>3</sup> while the densified biomass sample (PEL 66) presented 1,160 kg/m<sup>3</sup>. Both biomasses presented maximum mass loss rate at 352 °C in thermogravimetric analysis tests. The gasification tests were conducted in a fixed bed tubular reactor at a temperature of 900 °C, using CO<sub>2</sub> atmosphere, at different reaction times: 1.5, 10, 20, 30 and 60 minutes, with approximately 15 grams of biomass fed in each assay. The non-condensable gas produced was collected in bags of 10 and 100 L and analyzed with gas chromatography. The results showed that the total yield of non-condensable gas continuously increases with the reaction time for both samples, reaching a maximum value of 1.13 NL/g to 60 minutes of reaction for PEL 66 sample and 1.10 NL/g to 60 minutes of reaction for PIN 66 sample. The values for high heating value (HHV) were increased with the increase in reaction times reaching 6.38 MJ/Nm<sup>3</sup> for PEL 66 and 6.50 MJ/Nm<sup>3</sup> for PIN 66 for the 60-minute tests. The remaining solid of the tests with PEL 66 and PIN 66 indicated an evolution in conversion as the reaction time increased, reaching 95% for PEL 66 and 94% for PIN 66 in the time of 60 minutes. The evaluation of the properties of the remaining solid from Raman spectroscopy showed a higher reactivity for PIN 66 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 1.35 and 24.6% of mesopore participation in its structure) in relation to PEL 66 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 1.30 and 6.8% of mesopore participation in its structure), as well as a reduction in reactivity with the advancement of reaction time for both biomasses. The total pore volume reached the maximum value for PEL 66 with 30 minutes of reaction, reaching 0.4043 cm<sup>3</sup>/g and PIN 66 obtained maximum values with 20 minutes of reaction, obtaining 0.3435 g/cm<sup>3</sup> of total pore volume. The retention of metals in the remaining solid decreased with the increase in the time of the tests, and the remaining solid of the PEL 66 sample obtained with 60 minutes of reaction presented a retention of 42.3% of Ca and 31.7% of K, and the remaining solid of the PIN 66 sample presented a retention tending to zero for Ca and 19.2% of K. The slight difference obtained for the results of non-condensable gas and in the remaining material of PEL 66 and PIN 66 biomasses indicate a promising path for the use of densified biomass residues in energy production processes.

**Keywords:** biomass, pellet, gasification, CO<sub>2</sub>, *Pinus elliottii*.

# 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a provisão de energia e os problemas ambientais relacionados ao uso de combustíveis fósseis tem feito crescer a demanda por processos de produção de energia alternativa e sustentável (NOBRE *et al.*, 2020). O petróleo corresponde a 37% da demanda energética mundial, seguido pelo carvão e gás natural, cada um com 14% de participação no cenário global (IRENA, 2020). Na 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática (COP26), o principal objetivo estabelecido foi a limitação do aumento da temperatura global em 1,5 °C até 2050 através de fortes incentivos financeiros para a produção de energias renováveis (COP26, 2021). A transformação da matriz energética para um cenário de baixo carbono alinha o desenvolvimento econômico sustentável com objetivos ambientais e sociais, criando mais empregos e melhores condições de vida (IRENA, 2020).

A biomassa é considerada promissora para a produção de energia renovável devido a sua grande variedade de recursos disponíveis, sendo atualmente a quarta maior fonte de energia atrás do carvão, óleo e gás natural (WANG *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2020). A demanda mundial de energia proveniente de biomassa é de aproximadamente 10% (DAI *et al.*, 2019), sendo que no Brasil 8% da produção de energia já é gerada através da biomassa (EPE, 2020). Estima-se uma redução de 7,5 Gt de emissões de CO<sub>2</sub> até o ano de 2050 com a produção de energia através da biomassa (HAWKEN, 2017). Proteger e restaurar os ecossistemas, e gerir os recursos energéticos de forma sustentável tem o potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa em mais de 7,0 Gt até 2030 (COP26, 2021).

Com mais de 100 bilhões de toneladas produzidas por ano, a biomassa lignocelulósica oferece uma alta capacidade de produção de energia (WANG *et al.*, 2019). A biomassa de resíduos de florestas plantadas pode ser consumida diretamente como combustível para geração de energia. A produção brasileira de biomassa em florestas plantadas é composta principalmente de Eucalipto, seguida de Pinus (DA SILVA *et al.*, 2018). O Brasil possui um total de 10 milhões de hectares de área de florestas plantadas, sendo 7,6 milhões de hectares de Eucalipto (76,3%) e 2,0 milhões de hectares de Pinus (19,8%) (IBGE, 2020). As vantagens destes grupos florestais é que se adaptam facilmente as condições naturais do Brasil, apresentando rápido crescimento, alta produtividade, e diversas aplicabilidades proporcionadas pelo uso da madeira (DA SILVA *et al.*, 2018). O Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE2030) prevê uma capacidade instalada de 1.095 MW em usinas de produção de energia de biomassa, sendo 20% composto por resíduos florestais e cavaco de madeira (EPE, 2021).

Para uma melhor utilização desta biomassa residual, a sua conversão em pellets, traz aumento de densidade energética, redução nos custos de transporte e facilita o processo de estocagem, fatores que são tendências para aplicação da biomassa em escala industrial (WANG *et al.*, 2020).

A biomassa pode ser convertida em energia através de duas rotas: a conversão bioquímica, através de processos anaeróbios (digestão e fermentação) e a conversão termoquímica, através de processos de combustão, pirólise e gaseificação (YUAN *et al.*, 2019). A gaseificação tem provado ser uma rota de obtenção de energia promissora tendo em vista sua alta eficiência de conversão (SUN *et al.*, 2020). O gás combustível, também conhecido como gás não-condensável (*syngas*), principal produto do processo de gaseificação, pode ser utilizado como fonte de calor, geração de energia elétrica ou ainda como insumo para a indústria química (ARREGI *et al.*, 2018).

Muitos estudos têm sido reportados na literatura sobre a gaseificação de biomassa, em especial utilizando ar e vapor de água como agentes de gaseificação. Uma busca na plataforma Scopus – Elsevier, utilizando os termos *CO<sub>2</sub> and gasification and biomass* inseridos no título, resumo e palavras-chave, retornou 3200 documentos, sendo 2300 artigos científicos. Outra busca na plataforma Scopus – Elsevier, agora adicionando o termo “pellets” no título (*CO<sub>2</sub> and gasification and biomass and pellets*), resumo e palavras-chave, retornou 133 documentos, sendo 96 artigos científicos, representando aproximadamente 4% do total de publicações de gaseificação de biomassa com CO<sub>2</sub>.

Apesar do elevado número de publicações sobre a gaseificação de biomassas, há poucos estudos que avaliam a influência do tempo de reação sobre as propriedades dos sólidos remanescentes no reator (cinzas) e a qualidade do gás não-condensável produzido ao longo do processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> (BOURAOUI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2021). Também não foram localizados estudos que façam esta avaliação com pellets de biomassa comparados com a mesma biomassa na forma bruta.

Neste trabalho foram conduzidos experimentos de gaseificação com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em um reator de leito fixo utilizando como biomassa *Pinus elliottii*, bem como utilizados pellets desta biomassa. A influência que a densificação da biomassa promove ao longo do tempo de reação sobre o rendimento de gás não-condensável e das propriedades dos sólidos remanescentes no reator ao longo do processo de gaseificação, foram avaliadas. Os mesmos parâmetros foram comparados utilizando a biomassa na sua forma bruta.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência que a densificação da biomassa promove ao longo do tempo de reação sobre o rendimento de gás não-condensável e das propriedades estruturais, texturais, químicas e morfológicas dos sólidos remanescentes no reator ao longo do processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> da biomassa (*Pinus elliottii*).

### 2.2 Objetivos Específicos

Este estudo tem como objetivos específicos:

- a) Avaliar as propriedades da biomassa (*Pinus elliottii*) e de pellets desta biomassa por meio de Análise Imediata, Análise Elementar, Poder Calorífico e Teor de Metais.
- b) Analisar o comportamento da degradação térmica da biomassa (*Pinus elliottii*) e de pellets desta biomassa através de ensaios de Análise Térmica (TGA/DTG) em atmosfera de CO<sub>2</sub>.
- c) Conduzir ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> da biomassa (*Pinus elliottii*) e de pellets desta biomassa em um reator de leito fixo para determinar o rendimento de gás não-condensável (NL/g) e a sua conversão em diferentes tempos de reação: 1,5, 10, 20, 30 e 60 minutos, bem como investigar se há influência da densificação da biomassa (produção de pellets) sobre o rendimento de gás não-condensável.
- d) Avaliar a evolução das propriedades estruturais, texturais, químicas e morfológicas dos sólidos remanescentes da biomassa (*Pinus elliottii*) e de pellets desta biomassa em diferentes tempos de reação ao longo do seu processo de gaseificação com CO<sub>2</sub>.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Biomassa

A biomassa é formada de espécies vivas de origem vegetal e animal. As plantas usam a luz solar através da fotossíntese para metabolizar dióxido de carbono atmosférico e crescer. A biomassa está em constante renovação e, por esse motivo, é considerada renovável. Também pode ser utilizada como fonte de energia e matéria-prima para produção de produtos químicos (BASU, 2010). Em terrenos agrícolas, a taxa de crescimento da biomassa lignocelulósica pode produzir um potencial energético que varia o equivalente a 30 - 240 barris de petróleo por hectare por ano (DHYANI *et al.*, 2018).

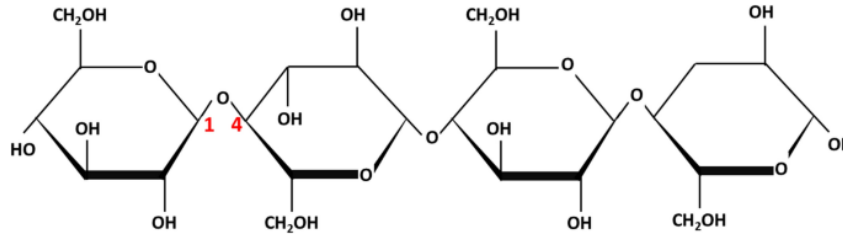
Os principais componentes da biomassa são a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose é um polímero linear com unidades de glicose interligadas. Possui uma estrutura cristalina e linear, enquanto a hemicelulose tem uma estrutura relativamente amorfa. A lignina é basicamente um polímero de cadeias aromáticas (MALLICK *et al.*, 2020). A biomassa possui ainda uma pequena quantidade de extrativos (aproximadamente 8% em composição) como lipídios, óleos essenciais, resinas, proteínas, açúcares simples, amido e água (PEDRAZZI *et al.*, 2019; YOGALAKSHMI *et al.*, 2022). Extrativos são componentes não estruturais da biomassa lignocelulósica que são caracterizados por serem solúveis em água e em solventes orgânicos como etanol e hexano (OKOLIE *et al.*, 2021). Os metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas cinzas (matéria inorgânica) são atrativos para seu uso como combustível, pois aumentam a performance dos processos térmicos, como por exemplo na gaseificação aumentando o rendimento de gás combustível (MALLICK *et al.*, 2020).

#### 3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero orgânico mais abundante na natureza, presente na parede celular das células vegetais. É um polímero natural de repetição de unidades de glicose e um anel de seis carbonos, também conhecido como piranose, mostrado na Figura 1.

Os três grupos hidroxila em cada anel de piranose podem interagir, formando ligações de hidrogênio intra e intermolecular, que dão a celulose uma estrutura cristalina, e propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química (DHYANI & BHASKAR, 2018). Possui uma longa cadeia polimérica, alto grau de polimerização (~10.000) e elevada massa molar (~500.000), sendo representada pela fórmula genérica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Na madeira, a celulose representa em torno de 40 a 44% em base seca (BASU, 2010).

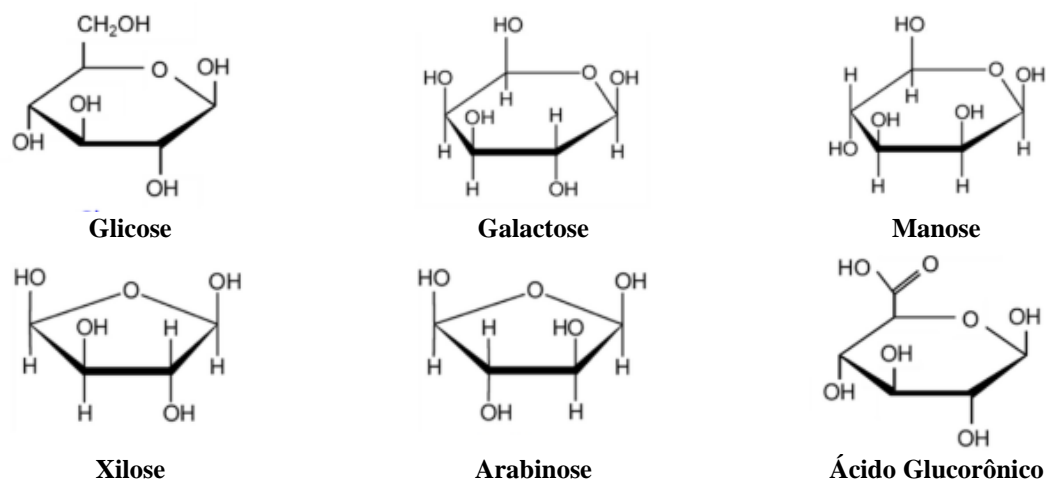
A degradação térmica da celulose é um processo complexo que ocorre em dois estágios. A desidratação ocorre a temperaturas inferiores a 300 °C e taxas lentas de aquecimento. Nesta etapa há formação de biochar e gases não-condensáveis como vapor d'água, CO<sub>2</sub> e CO. A etapa seguinte é a despolimerização, onde ocorre a produção de alcatrão e gases condensáveis a temperaturas mais elevadas, acima de 300 °C (BASU, 2010).



**Figura 1.** Estrutura molecular da celulose (OKOLIE *et al.*, 2021).

### 3.1.2 Hemicelulose

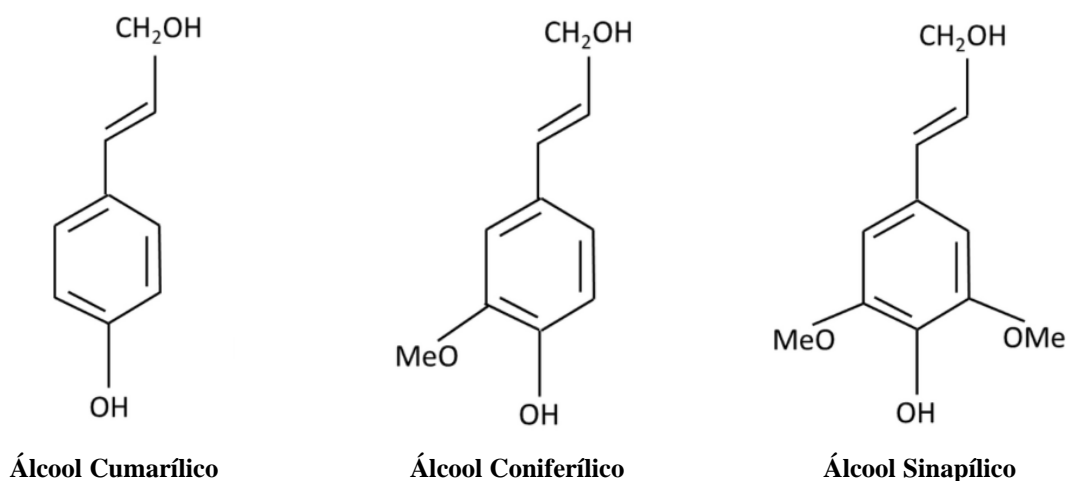
A hemicelulose circunda as fibras de celulose e funciona como uma ligação entre a celulose e a lignina. É um grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados. Diferentes monômeros como glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico, são os elementos estruturais da hemicelulose. O grau de polimerização da hemicelulose (~50-200) é muito inferior ao da celulose. Enquanto a celulose tem uma estrutura cristalina resistente à hidrólise, a hemicelulose é amorfa e facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas, bem como enzimas de hemicelulose (DHYANI & BHASKAR, 2018). Representada pela fórmula genérica (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, a Figura 2 mostra o arranjo molecular de uma molécula de hemicelulose xilana. Há uma variação significativa na composição e estrutura da hemicelulose entre as diferentes biomassas. Na degradação térmica da hemicelulose há a tendência de uma maior produção de gases não-condensáveis e menos alcatrão do que celulose. Constitui cerca de 20 a 30% da massa da madeira e sua degradação ocorre entre 150 e 350 °C (BASU, 2010).



**Figura 2.** Estrutura molecular da hemicelulose (adaptado de OKOLIE *et al.*, 2021).

### 3.1.3 Lignina

A lignina é um dos polímeros orgânicos mais abundantes da Terra (superado apenas pela celulose), sendo o terceiro constituinte das paredes celulares da biomassa lignocelulósica (BASU, 2010). Diferente da celulose e hemicelulose, que são formadas por polissacarídeos, a lignina é constituída de monômeros de fenil-propano, sendo as três principais unidades precursoras o álcool cumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico representadas na Figura 3 (PEDRAZZI *et al.*, 2019; OKOLIE *et al.*, 2021). A lignina está presente principalmente na camada externa das fibras, sendo responsável pela rigidez estrutural da biomassa. Para a biomassa lignocelulósica, tem sido reportado que a lignina pode representar até 40% de sua massa em base seca. Fisicamente, microfibrilas de celulose são revestidas com hemicelulose, onde a lignina desempenha um papel vinculante entre hemicelulose e celulose dentro da parede celular (DHYANI & BHASKAR, 2018). A presença de ligações covalentes entre a lignina e a hemicelulose na parede celular da planta fazem com que a faixa de temperatura de degradação térmica da lignina seja a maior entre os três principais componentes, ocorrendo entre 250 e 500 °C (SEÇER *et al.*, 2018; BASU, 2010).



**Figura 3.** Estrutura molecular da lignina (adaptado de OKOLIE *et al.*, 2021).

### 3.2 Densificação da Biomassa (Pellets)

O uso da biomassa como combustível é uma alternativa para gerar energia renovável. Porém, em relação aos combustíveis fósseis, possui baixo poder calorífico, baixa densidade e alta umidade, causando dificuldades para seu uso e armazenamento. A transformação da biomassa em pellets aumenta a densidade da biomassa, padroniza formas e tamanhos e reduz os custos de armazenamento (SOLÓRZANO *et al.*, 2017).

Pellets são combustíveis orgânicos comprimidos, tendo basicamente madeira como composição, mas vários tipos de biomassa podem ser utilizados como matéria-prima. O pré-tratamento de matérias-primas e a finalização dos pellets, embalagem e armazenamento devem seguir padrões de qualidade (KONRÁD *et al.*, 2018). O ciclo de produção do pellet está representado na Figura 4.



**Figura 4.** Ciclo de produção do pellet (adaptado de KONRÁD *et al.*, 2018).

É desejável que lubrificantes, aglutinantes ou aditivos sejam adicionados aos pellets para reduzir o consumo energético. A lignina presente na biomassa lignocelulósica funciona como um aglutinante natural durante a produção dos pellets, aumentando a estabilidade física, porém a adição de outros aglutinantes pode melhorar ainda mais esta propriedade (ZHANG *et al.*, 2019b). Os aditivos são permitidos até um máximo de 2% da massa total dos pellets (Enplus®, 2015). Os tipos mais comuns de aditivos para a produção de pellets são os aditivos orgânicos, sendo os principais produtos de biomassa florestal e agrícola, como, por exemplo, amido de milho, milho moído, cascas de cacau, farinha de milho, farinha de batata e óleo vegetal. Esses aditivos são considerados uma escolha razoável devido à sua disponibilidade e baixo custo (MOSTAFA *et al.*, 2019).

Para garantir a qualidade dos pellets produzidos, se faz necessária uma padronização das matérias-primas. Após o processo de densificação é necessário que o pellet possua uma alta durabilidade mecânica, pois esta propriedade reduz o risco de emissão de partículas, que podem ocasionar explosões, durante a sua rota logística. Os principais fatores que afetam a durabilidade do pellet são: pressão de compactação, temperatura de extrusão e umidade presente na matéria-prima (ZHANG *et al.*, 2019b).

Requisitos de qualidade para produção de pellets de uso doméstico e industrial são definidos pela norma internacional ISO 17225-2. De um modo geral, são definidas três classificações industriais de pellets: I1, I2 e I3, onde a classificação I2 é a mais frequentemente empregada em centrais elétricas. Já a norma ENplus® (2015) é um sistema de certificação mundial que define os requisitos de qualidade dos pellets, de acordo com a norma internacional ISO 17225-2, e garante a qualidade dos pellets para usos não industriais (aquecimento em residências, edifícios públicos e comerciais e aquecimento distrital). A norma ENplus® (2015) também define três classes de qualidade para pellets: A1 que representa em maior número os pellets consumidos, A2 para pellets empregados em instalações maiores que 50 kW e pellets de qualidade B utilizados em grandes centrais de aquecimento distrital (GARCÍA *et al.*, 2019).

Os pellets de classe A1 são produzidos a partir de madeiras virgens e resíduos de madeira não tratados quimicamente com baixo teor de cinzas e nitrogênio. Combustíveis com teor de cinzas mais altas e contendo quantidades significativas de nitrogênio se enquadram como A2. Quanto aos pellets classificados como B, são constituídos por subprodutos e resíduos da indústria da madeira que foram quimicamente tratados, e madeira usada que não passou por tratamento químico, desde que os limites estabelecidos para os metais pesados constantes na norma não sejam ultrapassados. O sistema de certificação ENplus® (Tabela 1), que se baseia na norma ISO 17225-2, garante não só a qualidade do pellet, mas de toda a cadeia de produção, tornando o processo sustentável (MIKKIL, 2017).

**Tabela 1** – Parâmetros para produção de Pellets (Reprodução *ENplus*<sup>®</sup> - Parte 3).

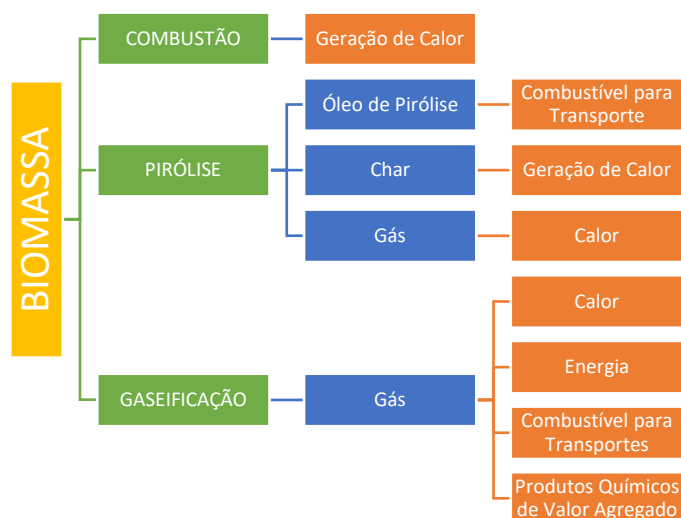
Propriedade	Unidade	<i>ENplus</i> <sup>®</sup>			Norma de Ensaio
		A1	A2	B	
Diâmetro	mm	6±1 ou 8±1			ISO 17829
Comprimento	mm	3,15 < L ≤ 40 <sup>4</sup>			ISO 17829
Umidade	w-% <sup>2</sup>	≤ 10			ISO 18134
Cinza	w-% <sup>3</sup>	≤ 0,7	≤ 1,2	≤ 2,0	ISO 18122
Durabilidade Mecânica	w-% <sup>2</sup>	≥ 98,0 <sup>5</sup>	≥ 97,5 <sup>5</sup>		ISO 17831-1
Finos (< 3,15 mm)	w-% <sup>2</sup>	≤ 1,0 <sup>6</sup> (≤ 0,5 <sup>7</sup> )			ISO 18846
Temperatura dos Pellets	°C	≤ 40 <sup>8</sup>			
PCI	kWh/kg <sup>2</sup>	≥ 4,6 <sup>9</sup>			ISO 18125
Densidade Aparente	kg/m <sup>32</sup>	600 ≤ BD ≤ 750			ISO 17828
Aditivos	w-% <sup>2</sup>	≤ 2 <sup>10</sup>			-
Azoto	w-% <sup>3</sup>	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 1,0	ISO 16948
Enxofre	w-% <sup>3</sup>	≤ 0,04	≤ 0,05		ISO 16994
Cloro	w-% <sup>3</sup>	≤ 0,02		≤ 0,03	ISO 16994
Temperatura de Deformação de Cinza <sup>1</sup>	°C	≥ 1200	≥ 1100		CEN/TC 15370-1
Arsênio	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 1,0			ISO 16968
Cádmio	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 0,5			ISO 16968
Cromo	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 10,0			ISO 16968
Cobre	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 10,0			ISO 16968
Chumbo	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 10,0			ISO 16968
Mercúrio	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 0,1			ISO 16968
Níquel	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 10,0			ISO 16968
Zinco	mg/kg <sup>3</sup>	≤ 100,0			ISO 16968

<sup>1)</sup> Cinza produzida a 850 °C; <sup>2)</sup> tal e qual; <sup>3)</sup> base seca; <sup>4)</sup> Um máximo de 1% dos pellets poderá ultrapassar os 40 mm. Não são permitidos pellets com mais de 45 mm; <sup>5)</sup> No ponto de carregamento do veículo de transporte (caminhão, navio) no local da produção; <sup>6)</sup> À porta da fábrica ou aquando do carregamento de um caminhão para entrega a clientes finais (entrega de carga total ou parcial); <sup>7)</sup> À porta da fábrica, aquando do enchimento de sacos de pellets ou de Big Bags selados; <sup>8)</sup> No último ponto de carregamento para entregas por camião ao cliente final (entrega de carga total ou parcial); <sup>9)</sup> Igual ≥ 16,5 MJ/kg tal e qual; <sup>10)</sup> O teor de aditivos na produção deverá estar limitado a 1,8 w-%, sendo o teor máximo de aditivos na pós produção (ex.: óleos de revestimentos) limitado a 0,2%; <sup>11)</sup> Até que as normas ISO mencionadas não sejam publicadas, as análises devem ser realizadas de acordo com as normas CEN.

### 3.3 Geração de Energia a Partir da Biomassa

A biomassa é considerada um combustível carbono neutro e renovável por possuir baixos teores de cinzas, enxofre e nitrogênio se comparada aos combustíveis fósseis (LIANG *et al.*, 2021). Biomassa é um material biológico que armazena energia através do processo de fotossíntese na presença da luz solar (SANSANIWAL *et al.*, 2017). A geração de energia proveniente de biomassa requer processos bioquímicos e/ou termoquímicos. Nos processos bioquímicos (como a fermentação), a biomassa é convertida em biocombustíveis através da ação digestiva dos organismos vivos (SAFARIAN *et al.*, 2019).

Os principais processos termoquímicos de geração de energia a partir de biomassa compreendem a combustão, a pirólise e a gaseificação, conforme apresentado na Figura 5. Para a biomassa lignocelulósica, a aplicação mais comum é a rota de conversão termoquímica, devido à dificuldade de degradação dos seus componentes por microrganismos. Dentre os processos termoquímicos, a gaseificação tem sido considerada um processo atrativo para explorar a energia de certas biomassas renováveis e não renováveis com melhor eficiência de conversão para diversos produtos finais, como calor, eletricidade e transportes (SANSANIWAL *et al.*, 2017).



**Figura 5.** Rotas de conversão termoquímica e aplicações (adaptado de PRADHAN *et al.*, 2018 e REN *et al.*, 2020).

#### 3.3.1 Combustão

A combustão de biomassa possui alta eficiência para produção de calor e é economicamente viável, porém há formação de poluentes em suas emissões gasosas como CO, fuligem e hidrocarbonetos aromáticos (REN *et al.*, 2020). A combustão incompleta leva à



formação de muitos produtos indesejados devido à falta de oxigênio. A exigência de ar de combustão depende das características físicas e químicas do combustível e quando há excesso de ar, ele é usado para resfriar os sistemas. A relação de ar em excesso é um dos principais parâmetros de processo para alta eficiência de combustão. A combustão de biomassa depende dos seguintes fatores: a taxa mássica do combustível, a taxa mássica do ar de combustão para a combustão completa, os produtos de combustão e a temperatura adiabática de chama. A temperatura adiabática de chama é obtida em um processo de combustão que utiliza o ar estequiométrico para a combustão (ABUELNUOR *et al.*, 2014).

A primeira etapa do processo de combustão é a secagem que ocorre a baixas temperaturas (abaixo de 100 °C) para a evaporação da umidade presente na biomassa. Na etapa de desvolatilização, há degradação térmica da partícula carbonácea. A composição e a quantidade de voláteis liberados nesta fase são influenciadas pela taxa de aquecimento da partícula, da temperatura final, da composição do combustível (importante para a razão C/H), do tamanho das partículas e da pressão. Os principais componentes voláteis liberados nesta etapa são H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e o alcatrão. O fenômeno da fragmentação de partículas ocorre paralelamente ao fenômeno da decomposição térmica de partículas de biomassa e surge como resultado tanto do choque térmico quanto da secagem e liberação de matéria volátil. A combustão envolve a oxidação de espécies voláteis liberadas durante a etapa de desvolatilização, ocorrendo segundo reações homogêneas em fase gás. O processo de oxidação também ocorre através de reações heterogêneas gás-sólido, que podem ocorrer através de três mecanismos distintos:

a) a partícula é oxidada apenas na superfície externa, e sua densidade a granel é mantida pela diminuição de seu tamanho;

b) a oxidação ocorre nos poros das partículas, mantendo o tamanho original constante, mas diminuindo a densidade. Ocorre em partículas muito porosas;

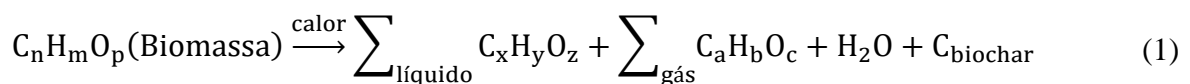
c) a oxidação do carbono ocorre do exterior para o interior, formando uma camada de cinzas ao redor da zona oxidada, de modo que a densidade permanece constante em um núcleo reativo que se contrairá, mantendo seu diâmetro original (NUNES *et al.*, 2014).

### **3.3.2 Pirólise**

A pirólise é um processo termoquímico conduzido com temperaturas moderadas e na ausência de oxigênio, no qual a matéria orgânica é decomposta em três frações (sólido, líquido e gás) (PERONDI *et al.*, 2019). O processo de pirólise é endotérmico, sendo que o calor exigido

para a pirólise de biomassa a base de madeira e de resíduos agrícolas é na faixa de 207 a 434 kJ/kg. O aquecimento rápido da biomassa em atmosfera inerte resulta na produção de vapor orgânico composto por fragmentos da celulose, da hemicelulose e da lignina. Estes vapores podem ser condensados produzindo um líquido orgânico conhecido como o bio-óleo. Os gases não-condensáveis deixam o sistema de reação e podem ser utilizados para fornecer calor para o próprio processo de pirólise. O sólido residual (rico em carbono) remanescente é denominado biochar (DHYANI & BHASKAR, 2018).

A etapa de pirólise é uma importante etapa que antecede a gaseificação. O processo de pirólise pode ser representado pela seguinte reação genérica (BASU, 2010):



Baseado na taxa de aquecimento, a pirólise pode ser amplamente classificada em pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise *flash*. Na pirólise lenta, a biomassa é aquecida lentamente na ausência de oxigênio em uma temperatura relativamente baixa (<400-500 °C) por um período da ordem de minutos a horas, a fim de aumentar a formação de biochar. Na pirólise rápida, o principal objetivo é a produção de líquido ou bio-óleo (50-70%) e o tempo de residência é da ordem de segundos (<2 s) e uma taxa de aquecimento alta (10-200 °C/s). A pirólise *flash* promove uma formação maior de bio-óleo (75-80%) e acontece em uma taxa de aquecimento ainda maior (1000-10.000 °C/s) com um tempo de residência ainda menor (<0,5 s), e o pico de temperatura deve ser inferior a 650 °C se o bio-óleo for o produto de interesse. A biomassa é aquecida de forma tão rápida que atinge o pico de temperatura antes de sua degradação completa. Para favorecer a produção de gás em um processo de pirólise, os picos de temperatura devem ser de até 1000 °C (BASU, 2010; YOGALAKSHMI *et al.*, 2021).

O processo de pirólise de biomassa pode ser dividido em quatro estágios: (i) abaixo de 100 °C, onde ocorre a perda de umidade, (ii) entre 100 e 200 °C, formação de gás com baixa massa molecular (CO e CO<sub>2</sub>) (iii) volatilização da maior parte dos vapores (bio-óleo) e decomposição de moléculas maiores em biochar e gases entre 200 e 600 °C, e (iv) ocorre o craqueamento secundário dos voláteis em biochar e em gases não condensáveis na faixa de temperatura entre 300 e 900 °C (XIA *et al.*, 2021).

A pirólise envolve a quebra de moléculas de cadeia longa em moléculas de cadeias menores, dando origem a três principais produtos da reação: gás não-condensável (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc.), sólido (majoritariamente carbono) e líquido (alcatrão, hidrocarbonetos de massa molar elevada e água) (BASU, 2010).

### 3.3.2.1 Gás

A corrente de gás gerada em um processo de pirólise é composta principalmente por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e, em menor quantidade, por C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, sendo que seu rendimento aumenta em processos de pirólise lenta a intermediária. A corrente de gás de um processo de pirólise também contém condensáveis orgânicos como o alcatrão, que deve ser removido para evitar incrustação e obstrução de tubulações (GAGLIANO *et al.*, 2018).

A decomposição primária da biomassa produz gases condensáveis (vapor) e gases não condensáveis ou gás primário. Os vapores condensáveis, constituídos de moléculas com maior massa molar, se condensam sob resfriamento formando o bio-óleo. O gás não-condensável contém moléculas de menor massa molar como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e etileno. Gases adicionais não condensáveis produzidos através do craqueamento do vapor, são chamadas de gases secundários. O produto de gás não-condensável final é, portanto, uma mistura de gases primários e secundários. O poder calorífico superior (PCS) típico dos gases primários é de 11 MJ/Nm<sup>3</sup>, enquanto o de gases secundários pode chegar a 20 MJ/Nm<sup>3</sup> (BASU, 2010).

### 3.3.2.2 Char

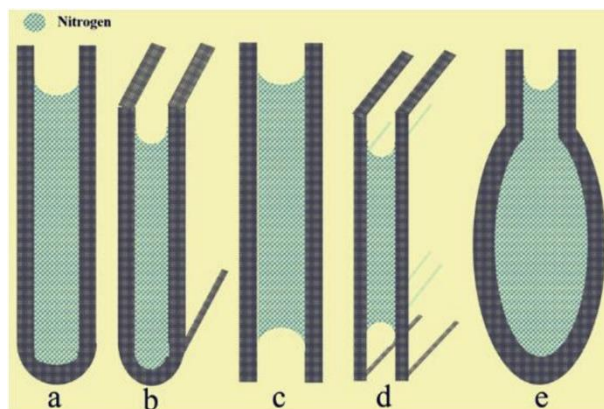
O produto sólido da pirólise é denominado char (BASU, 2010). Já o produto resultante da pirólise de biomassa é denominado biochar e possui um alto teor de carbono (65-90%) (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022). Ao contrário dos combustíveis fósseis, grande parte das biomassas contém baixo teor de cinzas. O PCS do char de biomassa é em torno de 32 MJ/kg (BASU, 2010).

A pirólise conduzida a elevadas temperaturas, reduzem a reatividade do char produzido. Chars produzidos com altas temperaturas possuem muitos poros de pequenas dimensões com paredes celulares bastante finas e uma alta área superficial (BOURAOUI *et al.*, 2015).

O biochar possui microporos ( $d_{\text{poro}} < 2 \text{ nm}$ ), mesoporosos ( $2 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 50 \text{ nm}$ ) e macroporos ( $d_{\text{poro}} > 50 \text{ nm}$ ), sendo que esta estrutura é bastante afetada pela taxa de aquecimento, sendo mais bem desenvolvida em temperaturas de pirólise mais altas. O char obtido em um processo com alta taxa de aquecimento possui elevada participação de meso e macroporo, já que há rápida liberação de voláteis devido ao aumento de pressão, ruptura e

coalescência dos poros. Mesoporos e macroporos são os principais contribuintes para a área de superfície reativa, enquanto os microporos pouco participam da reação. Além da taxa de aquecimento, uma alta temperatura de pirólise afeta a área de superfície e a estrutura química do char. Char produzido sob alta temperatura tem uma área de superfície específica tipicamente maior, no entanto, a área superficial específica do char muda rapidamente ou até diminui a uma temperatura acima de 800 °C devido ao ordenamento estrutural comumente conhecido como recozimento térmico e coalescência de poros (PHOUNGLAMCHEIK *et al.*, 2020).

O formato dos poros pode ser definido pela condensação capilar. São idealizados cinco modelos geométricos comuns dos poros, conforme apresentado na Figura 6. Para (a) e (b), o poro do cilindro e o poro das placas paralelas são fechados em uma das extremidades. Quer se trate de condensação ou evaporação, a interface gás-líquido tem a mesma semiesférica. Esta forma faz com que a pressão relativa seja invariável quando o nitrogênio (N<sub>2</sub>) se condensa e evapora, e o ciclo de histerese desaparece. Se o poro do cilindro e o poro das placas paralelas são abertos em ambas as extremidades, o ciclo de histerese aparecerá, porque a interface gás-líquido é plana durante a condensação e as transformações da interface semiesférica no processo de evaporação, como as formas (c) e (d). Além disso, os poros fechados se moldam como o *ink-bottle* (e), que causa histerese devido à garganta dos poros. Portanto, considera-se que quanto mais alta a temperatura da pirólise, as estruturas fechadas dos poros se dissolvem e abrem, e isso causa o aumento do volume dos poros e o fluxo de gás é ilimitado. Portanto, a temperatura de pirólise é benéfica para a estrutura dos poros e reduz a zona ativa, sendo que ambos os fatores são inversos. Esta é a razão pela qual a área de superfície específica, volume de poro e diâmetro de poro aumentam, enquanto a reatividade do char diminui (TONG *et al.*, 2020).



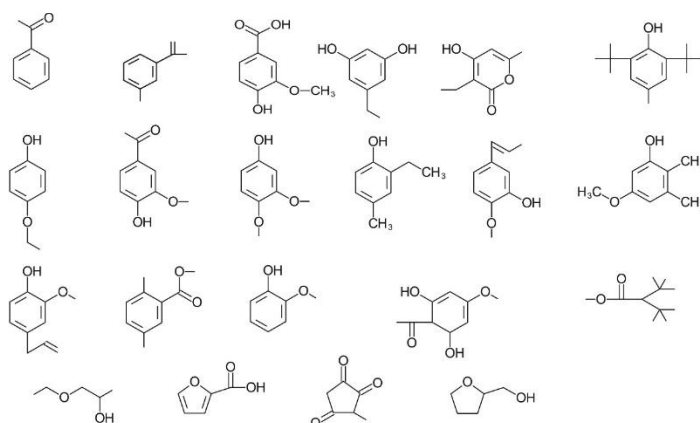
**Figura 6.** Formato dos cinco modelos geométricos mais comuns de poro de biochar (TONG *et al.*, 2020).

Devido a sua natureza microporosa, capacidade de troca catiônica e elevada área superficial, o biochar possui grande capacidade de filtração e adsorção de poluentes (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022). A sua aplicação como carvão ativado para remoção de poluentes atmosféricos ou líquidos requer uma ativação químico-física, para desenvolver uma porosidade adequada (GAGLIANO *et al.*, 2018). O biochar também pode ser utilizado como fertilizante orgânico devido a sua alta retenção de nutrientes no solo (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022). O char também pode ser usado para aquecimento em usinas de carvão e para produzir gás de síntese (*syngas*) através da gaseificação, entre outras aplicações (GAGLIANO *et al.*, 2018).

### 3.3.2.3 Bio-Óleo

O produto líquido da pirólise de biomassas é conhecido como bio-óleo, sendo um líquido escuro composto por mais de 20% de água e compostos fenólicos. A biomassa em base seca apresenta um PCS na faixa de 19,5 a 21,0 MJ/kg, enquanto o do bio-óleo é na faixa de 13 a 18 MJ/kg, em base úmida (BASU, 2010).

A presença de oxigênio é uma das principais diferenças entre o bio-óleo e os combustíveis fósseis. Enquanto os óleos minerais têm teor de oxigênio em nível de parte por milhão (ppm), os bio-óleos consistem em 35 e 40% de oxigênio, presente em vários grupos funcionais orgânicos como ácidos carboxílicos, açúcares, álcoois, aldeídos, aromáticos, cetonas, ésteres, fenóis e furanos (Figura 7). Esses grupos funcionais também são responsáveis pela natureza altamente polar do bio-óleo. Frações oligoméricas de lignina também estão significativamente presentes no bio-óleo. O peso molecular desses oligômeros pode chegar a 5000. No bio-óleo de Pinus há a predominância de ácidos carboxílicos e fenóis (DHYANI & BHASKAR, 2018).



**Figura 7.** Principais hidrocarbonetos oxigenados encontrados no bio-óleo (DHYANI & BHASKAR, 2018).

As aplicações do bio-óleo não se limitam para misturas de combustível. Muitos produtos químicos industrialmente importantes podem ser extraídos do bio-óleo, como fenóis usados na indústria de resinas, ácidos orgânicos voláteis usados para agentes descongelantes, levoglucosan, hidroxiacetaldeídos e alguns aditivos aplicados na indústria farmacêutica, e até agentes aromatizantes em produtos alimentícios. Hidroxialdeídos podem estar presentes em bio-óleos de pirólise de biomassa de madeira em concentrações de até 17%. A comercialização desses produtos químicos especiais a partir de bio-óleo requer mais atenção ao desenvolvimento de processo de separação e refino confiáveis de baixo custo (DHYANI & BHASKAR, 2018). As propriedades físico-químicas do bio-óleo precisam ser melhoradas para sua aplicação como combustível líquido para transporte utilizando técnicas como craqueamento catalítico e processamento hidráulico de alta pressão (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022).

### 3.3.3 Gaseificação

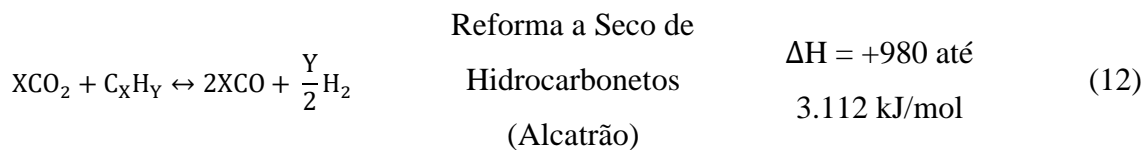
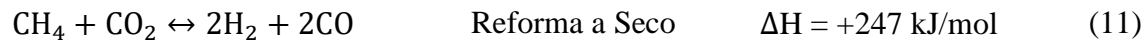
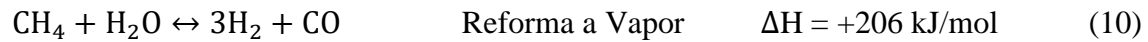
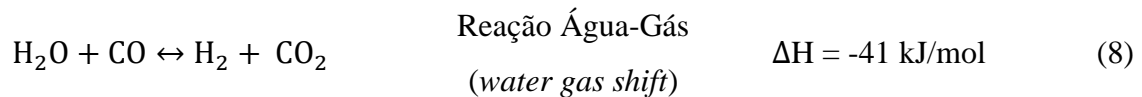
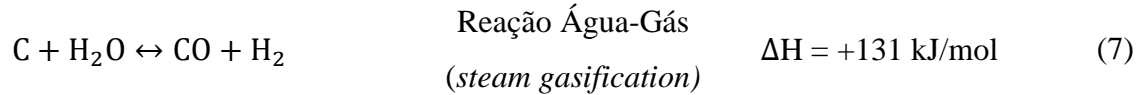
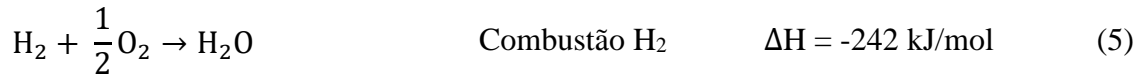
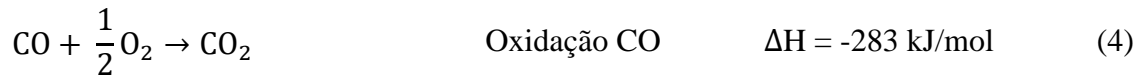
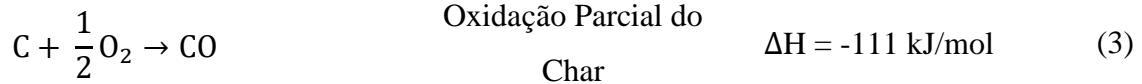
Entre os processos de conversão termoquímica, a gaseificação tem provado ser uma rota promissora devido ao seu alto poder de conversão (SUN *et al.*, 2020). A gaseificação converte diferentes matérias-primas carbonáceas, tais como gás natural, carvão, petróleo, coque, biomassa e resíduos sólidos municipais, em um gás combustível formado basicamente de hidrogênio ( $H_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), água, bem como hidrocarbonetos de maior massa molar (PERONDI *et al.*, 2017). A gaseificação de biomassa ocorre tipicamente a temperaturas entre 700 e 1200 °C, sendo que o uso de vapor de água como agente de gaseificação aumenta a formação de hidrogênio ( $H_2$ ) e produz um gás de alto poder calorífico (ARREGI *et al.*, 2018). O nitrogênio ( $N_2$ ) presente no ar diminui o poder calorífico e limita a aplicação do gás combustível. Oxigênio ( $O_2$ ) e vapor de água aumentam o poder calorífico do gás combustível, mas o custo com o consumo energético para a separação do oxigênio do ar e a produção de vapor superaquecido são bastante significativos (SHEN *et al.*, 2019).

O processo de gaseificação de uma biomassa é baseado em três etapas: i) etapa de secagem, onde a biomassa perde sua umidade, ii) a etapa de pirólise onde ocorre a desvolatilização da biomassa levando a formação do resíduo sólido (biochar) e voláteis contendo diversos compostos, tais como  $CH_4$ ,  $CO_2$  e CO e iii) a etapa de gaseificação, onde o biochar reage com o agente de gaseificação ( $CO_2/H_2O/O_2$ ) formando um gás combustível. (BOURAOUI *et al.*, 2015). Outro produto resultante do processo de gaseificação é o alcatrão,

sendo a principal desvantagem do processo, pois além de afetar a qualidade do gás combustível pode causar danos aos equipamentos do processo (SUN *et al.*, 2020).

Muitos estudos sobre gaseificação de biomassa utilizam ar, oxigênio ou vapor de água como agente gaseificante. Contudo, o N<sub>2</sub> presente no ar diminui o poder calorífico e limita a aplicação do gás não-condensável. Oxigênio e vapor podem aumentar o poder calorífico do gás não-condensável, mas o custo com o consumo energético para a separação do oxigênio do ar e a produção de vapor superaquecido são bastante significativos (SHEN *et al.*, 2019).

O processo de gaseificação ocorre a partir de reações químicas entre o carbono presente no char e os agentes de gaseificação (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>) no reator, bem como reações químicas entre os gases envolvidos (MEHRPOOYA *et al.*, 2018). As seguintes reações estão envolvidas na gaseificação da biomassa (BANDARA *et al.*, 2021; BASU, 2010; WANG *et al.*, 2019):



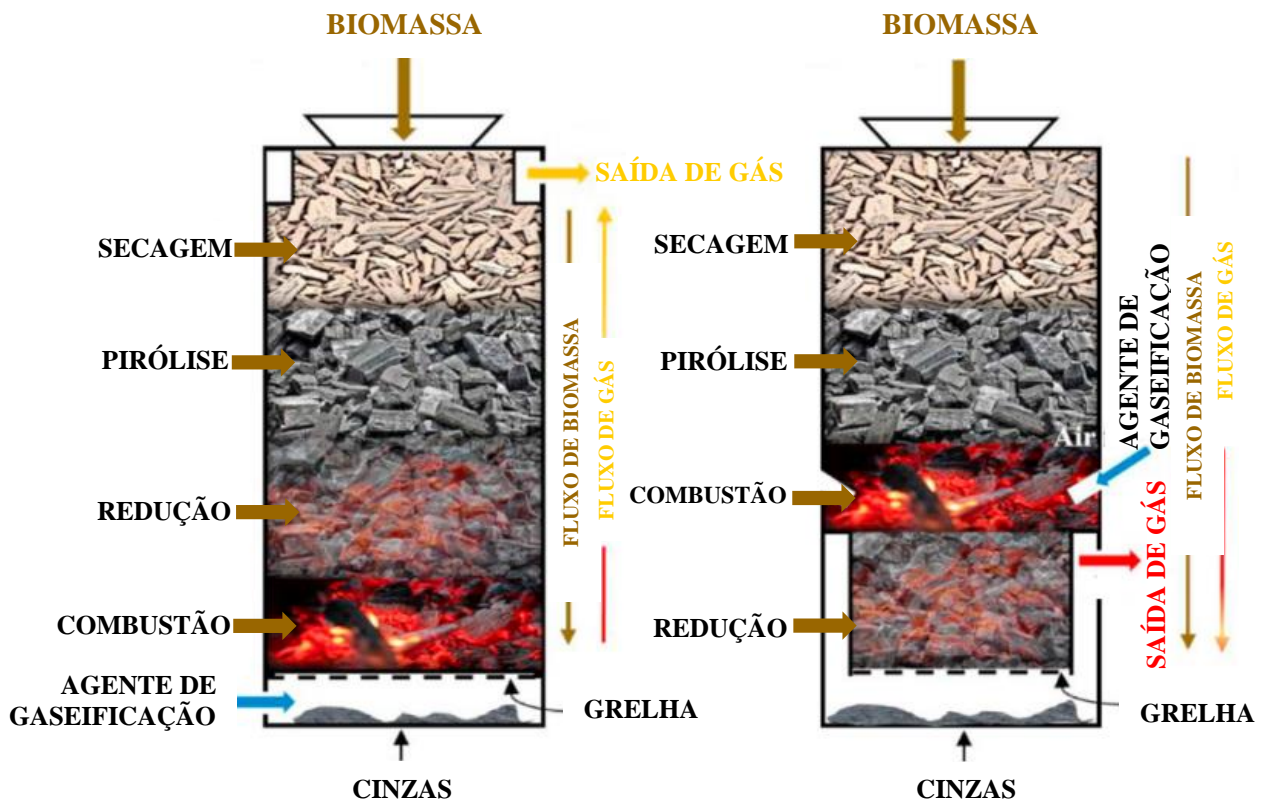
### 3.3.3.1 Reatores de Gaseificação

O projeto de um gaseificador de biomassa depende da disponibilidade, forma e tamanho do combustível, teor de umidade, conteúdo de cinzas e aplicações do usuário final. Diferentes tipos de gaseificadores de biomassa estão disponíveis em várias configurações, dependendo dos requisitos, e basicamente podem ser classificados como gaseificadores de leito fixo e gaseificadores de leito fluidizado (SANSANIWAL *et al.*, 2017).

Os gaseificadores de leito fixo possuem o leito preenchido por partículas contínuas do combustível, onde o escoamento do gás define o tipo de gaseificador. Considerando que a biomassa seja alimentada no topo do reator de gaseificação, em um gaseificador contracorrente (*updraft*) o escoamento do gás é da base para o topo do reator, enquanto em um gaseificador concorrente (*downdraft*) o escoamento do gás é do topo para a base do reator. As duas principais vantagens práticas dos gaseificadores de leito fixo é que são relativamente mais rentáveis para aplicações em pequenas escalas e tendem a produzir um gás mais limpo com baixos teores de partículas e alcatrão, quando comparado com alternativas de leito fluidizado. A principal desvantagem é que eles apresentam baixa transferência de calor, e conseqüentemente possuem um gradiente de temperatura significativo no leito. Os gaseificadores de leito fixo exigem especificação de alimentação mais restritas - por exemplo um nível da umidade abaixo de 20% e uma distribuição razoavelmente uniforme do tamanho de partícula para a biomassa (para impedir a obstrução e a formação de caminhos preferenciais) (SAFARIAN *et al.*, 2019).

Na Figura 6 é possível observar o funcionamento dos reatores de leito fixo, contracorrente (*updraft*) e concorrente (*downdraft*). No reator contracorrente a biomassa é alimentada no topo e o agente gaseificante entra pela base. O reator concorrente por sua vez tem a alimentação de biomassa no topo e o agente gaseificante é inserido na zona intermediária do reator e ambos percorrem o mesmo sentido em direção à base. A formação de alcatrão (*tar*) ocorre na zona de pirólise (200 – 500 °C). No reator concorrente o alcatrão escoava através de uma região de alta temperatura (combustão), onde pode ser convertido em um gás não-condensável, enquanto no reator contracorrente, o alcatrão formado na zona de pirólise não atinge a região de alta temperatura do reator, produzindo um gás combustível com maior concentração de alcatrão (BASU, 2010).





**Figura 6.** Reatores de gaseificação de leito fixo contracorrente ou *updraft* (esquerda) e concorrente ou *downdraft* (direita) (Adaptado de BANDARA *et al.*, 2021).

Os gaseificadores de leito fluidizado contém partículas em seu interior através do qual há o escoamento do agente de fluidização (líquido ou gás). A principal vantagem dos reatores de leito fluidizado é que a velocidade do fluido é suficientemente alta para suspender as partículas no seu interior, aumentando a área de superfície de contato entre o fluido e as partículas. Outra vantagem dos reatores de leito fluidizado é sua maior taxa de transferência de calor e massa no seu interior, diminuindo o gradiente de temperatura, sendo mais flexível no sentido de grandes variações na qualidade do combustível. A principal desvantagem dos gaseificadores de leito fluidizado é que eles tendem a arrastar mais partículas no gás combustível (SAFARIAN *et al.*, 2019). A Figura 7 apresenta um desenho esquemático de um reator de leito fluidizado (BASU, 2010).

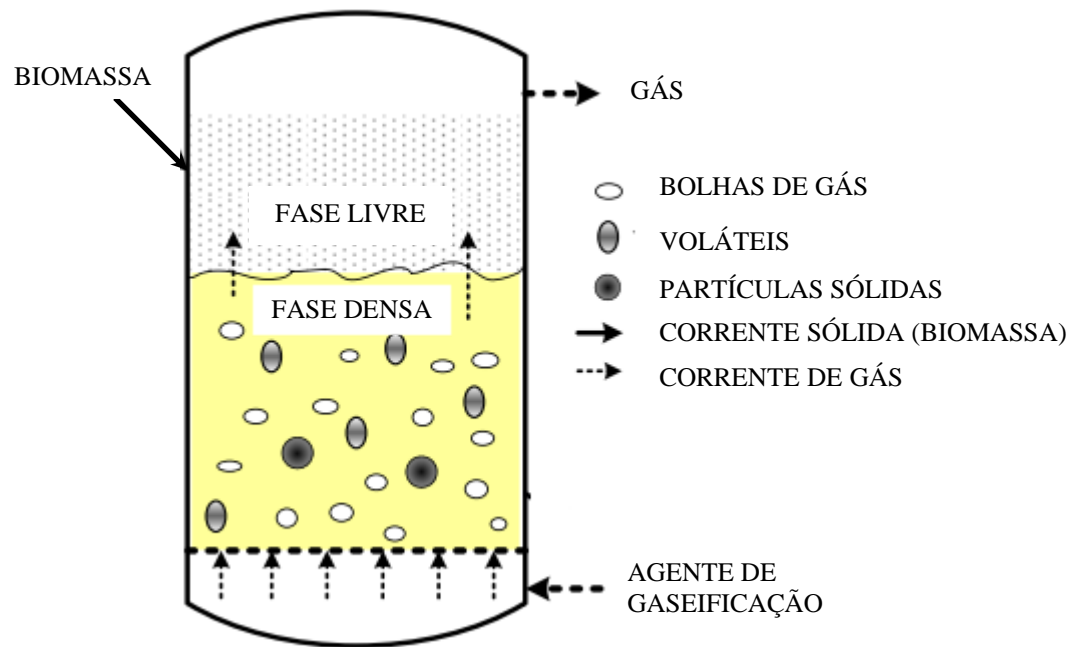


Figura 7. Reator de leito fluidizado (Adaptado de ZHANG *et al.*, 2020).

### 3.4 Estado da Arte sobre Gaseificação de Biomassa Com CO<sub>2</sub>

A gaseificação com ar gera um gás combustível contendo uma grande concentração de nitrogênio (N<sub>2</sub>), enquanto na gaseificação com vapor de água há a geração de um gás combustível com maior poder calorífico e alta concentração de H<sub>2</sub> (LOZANO *et al.*, 2018). A gaseificação com dióxido de carbono permite a reforma a seco ( $XCO_2 + C_XH_Y \leftrightarrow 2XCO + \frac{Y}{2}H_2$ ) do alcatrão (*tar*), aumentando o rendimento de gás combustível, bem como favorece a produção de monóxido de carbono pela reação de Boudouard ( $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ ) (ZHANG *et al.*, 2019a). Como consequência é gerado um gás combustível com baixa razão molar H<sub>2</sub>/CO, adequada para a produção de ácidos orgânicos, metanol e policarbonatos. Também contribui para a redução de CO<sub>2</sub> na atmosfera minimizando o efeito estufa. Uma opção prática é capturar o CO<sub>2</sub> da atmosfera e utilizá-lo como matéria-prima para a produção de produtos de valor agregado (SHEN *et al.*, 2019).

A gaseificação com CO<sub>2</sub> consome considerável quantidade de energia em comparação com outros agentes gaseificantes. No entanto, possui papel direto para o gerenciamento de gases de efeito estufa. A reação de Boudouard, na qual o carbono sólido (biochar) reage com o CO<sub>2</sub> para produzir CO (reação 6) é uma rota para a sua mitigação. O gás resultante, rico em CO, é útil em muitos processos para produzir combustíveis e produtos de valor agregado, além de seu uso direto para a produção de energia térmica (WANG *et al.*, 2019). Na gaseificação com CO<sub>2</sub>, a reação de Boudouard desempenha um papel crucial na composição do gás produzido. A

reação é endotérmica e favorecida a altas temperaturas e pressões baixas. Por ser uma reação heterogênea, a taxa de reação não depende somente da temperatura e da pressão, mas também da reatividade das matérias-primas. Ainda, a reatividade sofre influência do tamanho e porosidade das partículas. Materiais inorgânicos presentes na partícula também afetam a taxa de reação (SIDDIQI *et al.*, 2021).

Estudos têm sido conduzidos para investigar o processo de gaseificação de biomassas com CO<sub>2</sub>.

SADHWANI *et al.* (2016) conduziram a gaseificação com pinus em atmosfera de CO<sub>2</sub> a fim de comparar os resultados da literatura para gaseificação utilizando O<sub>2</sub>. Os ensaios foram conduzidos em um reator de leito fluidizado. A vazão de CO<sub>2</sub> variou de 1 a 2,24 L/min, utilizando 308 g de partículas de pinus de tamanho médio de 315 µm a diferentes temperaturas: 700, 790, 850 e 934 °C, por 60 minutos. Na temperatura de 934 °C os rendimentos de gás foram de 0,34, 0,14 e 0,22 NL/g de biomassa seca para CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, respectivamente. No biochar obtido no ensaio a 934 °C, os autores reportam valores para área superficial de 350,5 m<sup>2</sup>/g e volume de poro de 0,1428 cm<sup>3</sup>/g. O poder calorífico superior (PCS) do gás produzido a 934 °C foi de 12,09 MJ/Nm<sup>3</sup> com uma conversão de 81,9%.

A gaseificação de pellets de resíduos de serraria foi reportada por SHEN *et al.* (2019), que avaliaram a gaseificação com ar puro e com ar na presença de CO<sub>2</sub>, utilizando um reator tubular de leito fixo. Uma quantidade de 15 g de pellets com dimensões 3 mm x 1 mm foram utilizadas na reação, com um fluxo de gás de 300 mL/min, taxa de aquecimento de 50 °C/min, com tempo de 40 minutos de reação a temperaturas de 700/800 °C. Os ensaios de gaseificação com 85% de ar e 15% de CO<sub>2</sub> a 800 °C indicaram o aumento da concentração de CO (de 18% para 25%), enquanto houve uma redução da concentração de CH<sub>4</sub> (de 5% para 2,5%), devido à reação de Boudouard (reação 6) e a reforma a seco do CH<sub>4</sub> (reação 11). A conversão da reação aumentou de 61% para 67% com a adição de 15% CO<sub>2</sub> a corrente de ar. Em ensaios utilizando apenas CO<sub>2</sub> como agente de gaseificação, a concentração de CO a 700 °C foi de 20%, enquanto a 800 °C a concentração de CO foi de 40%. O poder calorífico inferior (PCI) do gás combustível obtido em ambos os ensaios, com e sem CO<sub>2</sub>, foi de aproximadamente 6 MJ/Nm<sup>3</sup>. A eficiência de gás frio (EGF) do gás obtido no ensaio com ar foi de aproximadamente 50% e com o ensaio com 15% de adição de CO<sub>2</sub> na corrente de ar a EGF foi de 60%. As concentrações de metais no sólido remanescente (cinzas) obtidas na gaseificação com CO<sub>2</sub> na corrente de ar foram de 5,43±0,23, 2,94±0,75, 1,01±0,29 e 0,53±0,17 (%massa) de K, Ca, Mg e Na, respectivamente.

Ainda de acordo com os autores, a aplicação de CO<sub>2</sub> como agente de gaseificação aumenta a área superficial do sólido remanescente (cinzas).

WANG *et al.* (2020b) avaliaram a produção de gás combustível na gaseificação com uma mistura de CO<sub>2</sub> (75% - 1,575 L/min) e N<sub>2</sub> (25% - 0,525 L/min) utilizando 35 g de casca de pinus como biomassa, a diferentes temperaturas (700, 800, 900 e 1000 °C) em um reator tubular de leito fixo. Os autores reportaram um gás combustível com picos de poder calorífico inferior (PCI) em distintos tempos de reação, ou seja, 20,1 MJ/kg a 13,0 minutos, 21,0 MJ/kg a 7,7 minutos, 22,2 MJ/kg a 4,0 minutos e 23,3 MJ/kg a 3 minutos, para as temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente. Após 61 minutos de reação, as frações molares (% vol) a 900 °C de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foram de 73,92%, 16,34% e 6%, respectivamente. A área superficial e o volume total de poros do sólido remanescente a 900 °C foram de 856 m<sup>2</sup>/g e 296.10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Os autores reportaram concentrações de metais (Al, S, K, Ca, Cu, Zn, Mg) inferiores a 5% (massa) no sólido remanescente a 900 °C. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido remanescente obtido nos ensaios foi possível observar que a desvolatilização que ocorre na gaseificação com CO<sub>2</sub> causa um aumento da porosidade com o incremento da temperatura. Além disso, o aumento de poros causa um aumento da interação da superfície do sólido remanescente com o CO<sub>2</sub>, pois intensifica a reação de Boudouard. As partículas do sólido remanescente observadas eram em sua maioria irregulares, e mais porosas conforme a temperatura mais alta, devido a desidratação e intensificação da desvolatilização da biomassa.

MANERA *et al.* (2020) avaliaram a eficiência do catalisador Ni/maienita para a reforma do alcatrão gerado na gaseificação com CO<sub>2</sub> de capim elefante a 900 °C em um reator tubular de leito fixo. Para os ensaios de gaseificação sem o catalisador o autor obteve rendimentos aproximados de 0,25, 0,80 e 0,05 NL/g de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>, respectivamente, bem como um gás com poder calorífico superior (PCS) em torno de 3,5 MJ/Nm<sup>3</sup>, após duas horas de reação. Com o uso do catalisador, o teor de alcatrão gerado no processo de gaseificação foi reduzido de 1,77 para 0,13 g/Nm<sup>3</sup>, acompanhado de um aumento considerável nos rendimentos de H<sub>2</sub> e CO, ou seja, 168 e 71%, respectivamente. O catalisador Ni/maienita sintetizado apresentou baixa deposição de carbono (0,7 % massa) após experimentos de gaseificação, confirmando sua aplicabilidade para a reforma a seco do alcatrão de biomassa.

TONG *et al.* (2020) investigaram a cinética da reação de gaseificação com CO<sub>2</sub> do biochar de serragem de pinus utilizando uma balança termogravimétrica (TGA). Os experimentos foram conduzidos com uma vazão volumétrica de 100 mL/min a uma temperatura

de 1200 °C e 3 diferentes taxas de aquecimento (6 °C.min<sup>-1</sup> / 12 °C.min<sup>-1</sup> / 24 °C.min<sup>-1</sup>). O biochar foi previamente preparado sob atmosfera de 2 L/min de N<sub>2</sub> em uma mufla em três diferentes temperaturas (800°C / 1000 °C / 1200 °C), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, por 30 minutos. A ordem de reatividade do char foi de 800 °C > 1000 °C > 1200 °C nas mesmas taxas de aquecimento. Isto mostrou que o aumento da temperatura de pirólise para a produção de biochar, diminui a reatividade e, portanto, seu desempenho durante o processo de gaseificação. As energias de ativação reportadas foram de 184 kJ/mol, 188 kJ/mol e de 218 kJ/mol para as temperaturas de 800°C, 1000 °C e 1200 °C, respectivamente.

LIU *et al.* (2021) avaliaram a evolução da estrutura dos poros do biochar de eucalipto durante a gaseificação com água, ar e CO<sub>2</sub> através de medições com difração de raio-X de baixo ângulo (*Small Angle X-Ray –SAXS*). Os ensaios foram conduzidos em um reator de leito fluidizado a 800 °C, em intervalos que variaram de 10 a 50 minutos e com tamanhos de partículas distintas, variando de 106-250 µm (biochar A), 4,75-5,6 mm (biochar B) e 0,18-5,6 mm (biochar C). Os agentes de gaseificação utilizados foram H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a uma vazão de 2 L/min. O desenvolvimento de poros do biochar obtido com a gaseificação com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> é semelhante ao do biochar obtido com H<sub>2</sub>O. A maior conversão (próximo a 90%) do biochar ocorreu com a gaseificação H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, seguida de uma conversão de 75% (em massa) com H<sub>2</sub>O como agente de gaseificação, enquanto a conversão durante a gaseificação com CO<sub>2</sub> foi em torno de 60% (em massa). Os autores relataram que as amostras de biochar gaseificadas com H<sub>2</sub>O apresentaram a maior área superficial (610±30 m<sup>2</sup>/g) em 60 minutos de reação. Na gaseificação com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> a área superficial do biochar alcançou 450 m<sup>2</sup>/g, enquanto na gaseificação com CO<sub>2</sub> a área superficial foi de 150 m<sup>2</sup>/g, ambas com 60 minutos de reação. O volume de poros do biochar apresentou uma tendência de aumento com o incremento da conversão. Porém, para conversões acima de aproximadamente 50% há uma redução do volume de poros com o incremento da conversão. Os autores utilizaram espectroscopia Raman para avaliar a evolução de grupos funcionais contendo oxigênio no biochar. Segundo a espectroscopia Raman, há um aumento de grupos funcionais contendo oxigênio (indicado pela maior área Raman total) no biochar produzido por H<sub>2</sub>O, de forma que há um maior número de sítios ativos disponíveis para que ocorram as reações de gaseificação.

SIDDIQUI *et al.* (2021) propuseram um modelo matemático para descrever as limitações de transferência de calor e de massa durante a gaseificação com CO<sub>2</sub>. Os autores utilizaram biochar de pellets de folhas de árvores obtidos através de ensaios de pirólise em um reator de leito fixo. Inicialmente os pellets foram mantidos a 150 °C por uma hora no reator, e

depois foram aquecidos até a temperatura de 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O pellet teve seu diâmetro reduzido em 20% (de 15 mm para 12 mm). Já os ensaios de gaseificação foram conduzidos em uma balança termogravimétrica (TGA) em três diferentes temperaturas: 850 °C, 900 °C e 950 °C. Uma atmosfera de 80 ml/min de N<sub>2</sub> foi mantida até o TGA atingir a temperatura desejada, e então foi substituída por CO<sub>2</sub> na mesma vazão. Os autores reportaram que o modelo do núcleo não-reagido pode descrever adequadamente o processo de gaseificação com CO<sub>2</sub>.

BOURAOUI *et al.* (2015) investigaram a influência exercida pelas propriedades estruturais, texturais e químicas do biochar na reação de gaseificação utilizando uma balança termogravimétrica a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 0,4 °C/s e uma atmosfera composta por 20% de CO<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub>. Os ensaios foram conduzidos com cinco tipos de biochar das seguintes biomassas: *Miscanthus* (gramínea perene), duas espécies de madeira de choupó, abeto (tipo de árvore conífera) e faveira (árvore brasileira). O biochar das diferentes biomassas foi previamente preparado através de pirólise utilizando 4 g de cada amostra em um forno tubular a 450 °C, por uma hora na primeira etapa, resfriado a temperatura ambiente e em seguida aquecido a 800 °C, ambas as etapas em atmosfera de N<sub>2</sub>. Para fins de comparação serão utilizados os dados que os autores reportam do abeto, por ser uma árvore conífera, assim como o pinus. Os autores relatam que os principais metais presentes no biochar da biomassa são os metais alcalinos e os alcalinos terrosos, tais como K, Ca, Mg e Na. Todos estes metais ficaram em concentrações abaixo de 1 g/kg para o biochar de abeto. A área superficial do biochar encontrada foi de 519 m<sup>2</sup>/g e o volume de microporo foi de 0,198 cm<sup>3</sup>/g. A conversão do biochar do abeto na gaseificação com uma mistura 20% CO<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub>, para um tempo de reação de aproximadamente 5.000 segundos, foi de aproximadamente 20%.

A gaseificação de biochar de biomassa também foi realizada por PHOUNGLAMCHEIK *et al.* (2020) com o objetivo de observar os efeitos das condições de pirólise na reatividade do biochar. Os autores também propõem uma discussão com relação a utilização de partículas de biomassa maiores e comparar com os resultados de trabalhos que utilizaram partículas menores/pulverizadas. As biomassas utilizadas foram cavacos de 20 mm de abeto e bétula. O biochar foi preparado por pirólise utilizando uma balança macro-termogravimétrica nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 3 °C/min, temperatura que variou de 500 a 700 °C, atmosfera de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a uma vazão de 7 L min<sup>-1</sup> e tempo de residência de 4 horas. O biochar das biomassas obtidos no processo de pirólise foram moídos e classificados com auxílio de uma peneira obtendo tamanhos de partículas inferiores a 0,075

mm/75  $\mu\text{m}$ . Os ensaios de gaseificação do biochar transcorreu em uma balança termogravimétrica utilizando 1 mg de biochar por 30 minutos. A atmosfera utilizada nos ensaios foi uma mistura de 20% de  $\text{CO}_2$  e 80% de  $\text{N}_2$  a uma vazão de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas a 850  $^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de 500  $^\circ\text{C}/\text{min}$  para replicar as mesmas condições que ocorrem em escala industrial. Para fins de comparação, serão observados os resultados obtidos para o biochar abeto, por ser uma árvore conífera da família do *Pinus*, obtido através de pirólise com  $\text{CO}_2$  com duas diferentes taxas de aquecimento: 3 e 175  $^\circ\text{C}/\text{min}$  para S700CO2S e S700CO2R, respectivamente. Na Tabela 2 estão compilados os principais resultados do trabalho.

**Tabela 2** – Principais resultados obtidos no trabalho dos autores PHOUNGLAMCHEIK *et al.* (2020).

Biomassa	Taxa de Aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume Total de Poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$I_D/I_G$
S700CO2S	3	2890	2420	356	<50	452	0,19	0,77
S700CO2R	175	4410	2230	484	64	348	0,16	0,76

Os autores concluíram que a diferença na estrutura física do biochar como volume de mesoporos e a estrutura de cadeias aromáticas são os fatores que mais afetam a reatividade do biochar. O biochar produzido com baixa taxa de aquecimento (S700CO2S) possui um menor número de mesoporos e cadeias aromáticas maiores e mais ordenadas o que caracteriza uma baixa reatividade para o processo de gaseificação. Além disso, o biochar S700CO2S possui uma quantidade inferior de metais alcalinos terrosos, os quais também desempenham um papel na reatividade do biochar. Para os autores, a área superficial não apresentou uma correlação clara com a reatividade do biochar na gaseificação a diferentes taxas de aquecimento.

Diante da avaliação do estado da arte sobre a gaseificação com  $\text{CO}_2$  de diferentes biomassas, entre elas o *Pinus elliottii*, é possível observar que grande parte dos estudos foram conduzidos em balança termogravimétrica, o que dificulta uma análise detalhada das propriedades do biochar ao longo do processo de gaseificação. Da mesma forma, estudos específicos para avaliação do desempenho da gaseificação com  $\text{CO}_2$  de pellets de biomassa são raros na literatura. Não foram encontrados na literatura estudos avaliando o desempenho da gaseificação com  $\text{CO}_2$  de uma determinada biomassa em relação a esta mesma biomassa na sua forma densificada (pellets). Tendo em vista o relevante papel do uso de pellets de biomassa para a implantação de processos industriais de gaseificação de biomassas, é fundamental o

entendimento de seu desempenho em relação a própria biomassa, ou seja, a influência da densificação da biomassa sobre o processo de gaseificação. Diante deste contexto, a principal contribuição científica do presente estudo é avaliar o desempenho do processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> de pellets de *Pinus elliottii* em relação a gaseificação da própria biomassa em seu estado bruto (madeira), levando em conta as modificações das propriedades morfológicas, texturais, estruturais e químicas ao longo deste processo. O presente estudo também verificará a influência das referidas propriedades sobre rendimento de gás não-condensável, tanto dos pellets, quanto da própria biomassa (*Pinus elliottii*).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as etapas do desenvolvimento do trabalho. Inicialmente são descritas as etapas de coleta, preparação e a caracterização das amostras. Da mesma forma, apresentam-se os procedimentos experimentais dos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub>, bem como os métodos analíticos empregados na caracterização dos produtos (gás e material remanescente).

### 4.1 Coleta e Caracterização

As matérias-primas utilizadas neste estudo são pellets comerciais de *Pinus elliottii* e amostras de *Pinus elliottii*. Os pellets foram produzidos a partir de serragem de serrarias/indústrias de processamento de toras, fabricados em uma empresa de Vale Real no Rio Grande do Sul. As amostras de *Pinus elliottii* foram fornecidas por uma indústria de processamento de toras em Caxias do Sul, também no Rio Grande do Sul. Na Figura 8 é possível observar as etapas do processo de produção dos pellets de *Pinus elliottii*.







**Figura 8.** Etapas do processamento de madeira até a obtenção do pellet: (a) toras de *Pinus elliottii*, (b) desdobramento da madeira, (c) serragem, (d) recebimento de serragem para pelletização, (e) extrusora para produção de pellet, (f) matriz da extrusora e (g) pellet (elaboração da Autora).

No Quadro 1 estão elencadas as amostras, as suas dimensões aproximadas e as respectivas nomenclaturas utilizadas ao longo do presente trabalho.

**Quadro 1.** Descrição das amostras de *Pinus elliottii*.

Amostras	Dimensões	Nomenclatura	Imagem
<i>Pinus elliottii</i>	6 x 6 x 6 (mm)	PIN 66	
Pellet <i>Pinus elliottii</i>	6 x 6 (mm)	PEL 66	

A análise imediata (teor de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo) das biomassas de pellet e madeira de *Pinus elliottii* seguiu as diretrizes da ASTM D1762-84. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para a análise elementar, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo (LQFS) da Universidade de Caxias do Sul para análise de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), e sódio (Na), descrita em mais detalhes no item 5.7. As amostras também foram encaminhadas para o Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, para análise elementar, conduzida em equipamento analisador de CHNS da marca Elementar, modelo *Vario MACRO Cube* sob temperatura de 1150 °C, acoplado a balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5.

O teor de oxigênio é obtido por diferença, conforme apresentado na Equação 13:

$$O (\% \text{ massa}) = 100 - C - H - N - S - \text{Cinzas} \quad (13)$$

O poder calorífico das amostras foi obtido através da Equação 14 (BASU, 2010). Além das concentrações obtidas na análise elementar, para se obter o teor de oxigênio e o poder calorífico superior (PCS) das amostras é necessário o teor de cinzas das biomassas, determinado através da análise imediata.

$$\text{Poder Calorífico (kJ/kg)} = 349.1C + 1178.3H + 100.5S - 103.4O - 15.1N - 21.1\text{Cinzas} \quad (14)$$

As amostras de *Pinus elliottii* utilizadas nos ensaios de gaseificação foram cortadas nas dimensões 6 x 6 mm, de forma que apresentassem dimensões semelhantes as amostras dos pellets de *Pinus elliottii*.

#### 4.2 Ensaios de Gaseificação com CO<sub>2</sub>

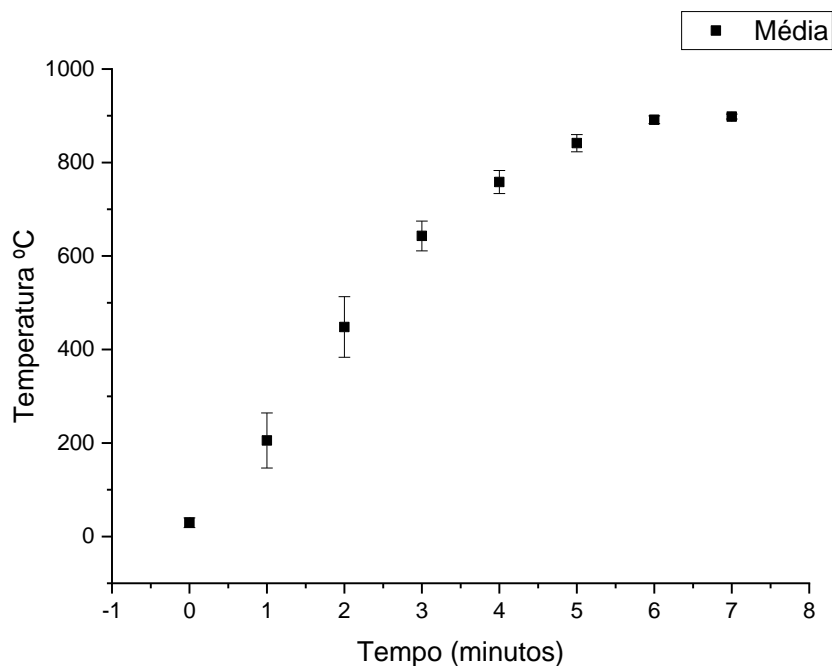
Os ensaios de gaseificação foram conduzidos em um reator tubular de bancada que opera em batelada (SANCHIS, Brasil), conforme Figura 9. O sistema é constituído de um forno com um reator de aço inox acoplado no seu interior. O reator possuiu as seguintes dimensões: 1000 mm de comprimento, 50 mm de diâmetro externo e 43 mm de diâmetro interno, sendo que o seu comprimento útil é de aproximadamente 600 mm, ou seja, é a região do reator submetida ao calor disponibilizado pelas resistências elétricas. O reator é aquecido por duas

resistências elétricas de 1900 W. Nas extremidades do reator há dois termopares que fazem a medição da temperatura no interior do reator.



**Figura 9.** Esquema do reator utilizado para os ensaios de gaseificação. (Adaptado de MANERA *et al.* (2020)).

Os ensaios de gaseificação foram conduzidos por 1,5, 10, 20, 30 e 60 minutos, tempos que foram escolhidos através da observação da taxa de aquecimento no interior do reator (Figura 10) e da análise termogravimétrica das amostras de biomassa (Figura 11). Inicialmente o reator (aço inox) foi mantido fora do forno de aquecimento (temperatura ambiente) sob o fluxo de 0,5 L/min de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O forno foi aquecido a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min até atingir a temperatura final de 900 °C. Após alcançar a temperatura final desejada, o reator (tubo de inox) com aproximadamente 15 gramas de amostra, previamente secas a 105 °C por uma hora, foi inserido no forno. Após transcorrido o tempo de gaseificação, o aquecimento do forno foi cessado (resistências elétricas desativadas) e o fluxo de CO<sub>2</sub> foi substituído por N<sub>2</sub> (0,5 L/min) para o resfriamento do reator. As amostras de sólido remanescente no interior do reator foram removidas após o mesmo ter atingido a temperatura ambiente. A Figura 10 apresenta o perfil de temperatura (taxa de aquecimento) interno do reator após sua inserção no forno.



**Figura 10.** Taxa de aquecimento no interior do reator nos ensaios de gaseificação.

Conforme a Figura 10, a temperatura interna do reator atingiu a temperatura final de gaseificação (900 °C) em aproximadamente 7 minutos, o que representa uma taxa de aquecimento de aproximadamente 120 °C/min.

Os vapores condensáveis (bio-óleo) foram coletados conforme a norma CEN BT/TF 143 (COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION, 2005), onde 10 borbulhadores são utilizados a jusante do reator. Em cada experimento, 100 mL de álcool isopropílico são adicionados em cada borbulhador, exceto no primeiro e no último, que permanecem vazios. Todos os borbulhadores são mantidos em um banho de gelo.

Um gasômetro foi utilizado para determinar o volume dos gases não-condensáveis gerados ao longo dos experimentos de gaseificação. O momento em que o reator foi inserido no interior do forno foi considerado como  $t_0 = 0$  min. As amostras dos gases não-condensáveis gerados ao longo de todo o processo de gaseificação foram coletadas em *bags* (SamplePro® de 10 e 100 L), sendo totalmente cessada no tempo final de reação, totalizando apenas uma coleta por experimento. Após transcorridos o tempo de reação de cada ensaio, o aquecimento do reator foi imediatamente suspenso, e o CO<sub>2</sub> substituído por N<sub>2</sub> para resfriamento do sistema até a temperatura ambiente.

Os gases não-condensáveis (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) foram analisados por cromatografia gasosa em equipamento (marca *Dani Instruments Spa.*, modelo Master GC) provido de detector

por condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*). A coluna capilar utilizada é do modelo Carboxen 1006 (*Supelco*), com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 µm de espessura de filme. As curvas de calibração foram construídas com padrões de gases.

A conversão da biomassa no processo de gaseificação foi determinada através da Equação (15).

$$\text{Conversão} = \frac{m_i - m_f}{m_i - (m_i \cdot C)} \quad (15)$$

sendo:

$m_i$  é a massa de biomassa alimentada no reator (g);

$m_f$  é a massa de biomassa remanescente no reator (g);

$C$  é a fração mássica de cinzas da amostra.

O rendimento volumétrico do gás  $i$  ( $n_i$ ) ao final da reação de gaseificação foi obtido a partir da Equação (16).

$$n_i \left( \frac{NL}{g} \right) = \frac{y_i * V_{gás}}{m} \times \frac{273}{293} \quad (16)$$

sendo:

$n_i$  é o rendimento volumétrico do gás  $i$  (NL/g);

$m$  é a massa de biomassa isenta de cinzas alimentada no reator (g);

$y_i$  é a fração volumétrica do gás  $i$  no tempo  $t$  (L gás<sub>*i*</sub>/L gás);

$V_{gás}$  é o volume de gás produzido no experimento de gaseificação (L).

O poder calorífico do gás não-condensável foi obtido a partir da Equação (17). O cálculo leva em consideração o volume de gás produzido e as frações molares de cada um dos componentes do gás não-condensável.

$$PCS/PCI \left( \frac{MJ}{Nm^3} \right) = \frac{\sum(y_i \cdot PC_i)}{0,0224} \times 0,00418 \quad (17)$$

sendo:

$y_i$  é a fração molar do gás  $i$  (mol<sub>*i*</sub>/mol<sub>gás</sub>);

$PC_i$  é o poder calorífico superior ou inferior do gás  $i$  (kcal/mol) conforme valores apresentados na Tabela 3:

**Tabela 3** – Valores de referência para PCS e PCI dos principais constituintes do gás obtido no processo de gaseificação (BASU, 2010).

Gás	PCS (kcal/mol)	PCI (kcal/mol)
CH <sub>4</sub>	212,8	191,7
CO	67,6	67,6
H <sub>2</sub>	68,3	57,8

A Eficiência de Gás Frio (EGF) foi obtida através da Equação (18). O cálculo leva em consideração o poder calorífico superior (PCS) do gás não-condensável e da biomassa alimentada.

$$EGF (\%) = \frac{V_{gás} \cdot PCS_{gás}}{m_{biomassa} \cdot PCS_{biomassa}} \times 100 \quad (18)$$

sendo:

$V_{gás}$  é o volume de gás produzido no experimento de gaseificação (Nm<sup>3</sup>);

$PCS_{gás}$  é o poder calorífico superior do gás não-condensável produzido no experimento de gaseificação (MJ/Nm<sup>3</sup>);

$m_{biomassa}$  é a quantidade de biomassa alimentada no reator (kg);

$PCS_{biomassa}$  é o poder calorífico da biomassa alimentada no reator (MJ/kg).

### 4.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras PEL 66 e PIN 66 foi conduzida em uma balança termogravimétrica (TGA) STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch) sob atmosfera de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a uma vazão de 0,5 L/min e uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A temperatura variou da ambiente para 900 °C. Foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra com granulometria de 150 mesh.

#### 4.4 Propriedades Estruturais

As análises de espectroscopia Raman das amostras de sólido remanescente foram realizadas em um Espectrômetro micro-Raman Horiba Labram Evolution HR 800. O laser utilizado foi o HeNe (633 nm), com aproximadamente 10 mW de potência.

#### 4.5 Propriedades Texturais

As propriedades texturais, ou seja, área superficial, volume total de poro e distribuição por tamanho de poro das amostras de sólido remanescente, foram determinadas utilizando o método de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) em um equipamento Quantachrome Instruments (modelo NOVA 1200e). A área superficial e o volume total de poro foram calculados a partir das isotermas de adsorção/dessorção a partir do método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) utilizando pressões relativas na faixa de  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ . As amostras foram inicialmente submetidas a um procedimento de preparação (desgaseificação), que se destina a remover interferentes presentes na superfície do sólido em análise. O procedimento foi realizado sob fluxo de N<sub>2</sub> e temperatura de 100 °C por 20 h. A distribuição por tamanho de poro foi calculada utilizando a função DFT (*density functional theory*).

#### 4.6 Propriedades Químicas

Os metais alcalinos e alcalinos terrosos (Ca/K/Mg/Na) presentes nas amostras PEL 66 e PIN 66, bem como nas amostras de sólidos remanescentes após o processo de gaseificação, foram determinados a partir da sua digestão com ácido nítrico e perclórico concentrados a 210°C, e posterior quantificação por espectrometria de absorção atômica (AAS). Os métodos utilizados são adaptados conforme descrito em Malavolta *et. al* (1997) e MAPA (2017).

O cálculo da retenção dos metais (Ca/K/Mg/Na) nas amostras de sólidos remanescentes das amostras PEL 66 e PIN 66 obtidas nos diferentes tempos de ensaio (1,5, 10, 20, 30 e 60 minutos) será realizado através da Equação 18:

$$\% \text{ retenção metal} = \left( \frac{m_t}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

sendo:

$m_i$  a massa de metal presente nas amostras PEL66 e PIN66 (g), sendo dada pelo produto da concentração de metal (g/kg) nas amostras pela massa de sólidos alimentada no reator (kg);

$m_t$  a massa de metal presente no sólido remanescente no tempo t (g), sendo dada pelo produto da concentração de metal (g/kg) pela massa de sólidos presente no reator ao final da reação (kg).



#### **4.7 Propriedades Morfológicas**

As propriedades morfológicas das amostras PEL66 e PIN66 e os respectivos sólidos remanescentes presentes no reator foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas com um microscópio modelo MIRA 3 da marca TESCAN.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo, bem como a sua discussão, serão abordados neste capítulo, iniciando pela caracterização das biomassas, análise termogravimétrica e os subprodutos dos ensaios de gaseificação com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em leito fixo: gás e sólidos remanescentes.

### 5.1 Caracterização das Biomassas

A Tabela 4 apresenta os resultados de caracterização do *Pinus elliottii* (PIN 66) e dos pellets de *Pinus elliottii* (PEL 66).

**Tabela 4** – Características e propriedades das biomassas.

Propriedade (Unidade)	(PEL66)	(PIN66)
Dimensões (mm)	6 x 6	6 x 6 x 6
Densidade Aparente (kg/m <sup>3</sup> )	1.160	470
Análise Imediata		
Umidade	2,67	5,25
Matéria Volátil (% , base seca)	82,95	82,17
Cinzas (% , base seca)	1,02	1,01
Carbono Fixo (% , base seca)	16,03	16,82
Análise Elementar (% massa)		
C*	47,05	47,59
H* (%)	7,94	7,40
S* (%)	0,08	0,09
N* (%)	0,12	0,17
O** (%)	43,79	44,75
Poder Calorífico (MJ/kg)	21,2	20,7
Ca (g/kg)	0,7	2,7
K (g/kg)	1,3	1,1
Mg (g/kg)	0,2	0,9
Na (mg/kg)	183,0	34,7

\* base seca

\*\*obtido por diferença (O=100-C-H-N-S-cinzas)

A amostra de biomassa (PIN 66) apresentou uma densidade aparente de 470 kg/m<sup>3</sup>, enquanto a densidade aparente da amostra densificada (PEL 66) aumentou para 1.160 kg/m<sup>3</sup>. A partir do produto do poder calorífico (MJ/kg) da amostra pela sua respectiva densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>) é obtida a densidade energética (GJ/m<sup>3</sup>). A densidade energética da amostra PIN 66 é de 9,7 GJ/m<sup>3</sup>, enquanto a densidade energética da amostra PEL 66 é de 24,6 GJ/m<sup>3</sup>.

As amostras apresentaram teores de matéria volátil, cinzas e carbono fixo, bem como as concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e poder calorífico superior muito semelhantes. Tais resultados eram esperados, tendo em vista que o processo de densificação (produção dos pellets) não influencia nestas propriedades. A umidade dos pellets (PEL 66) foi

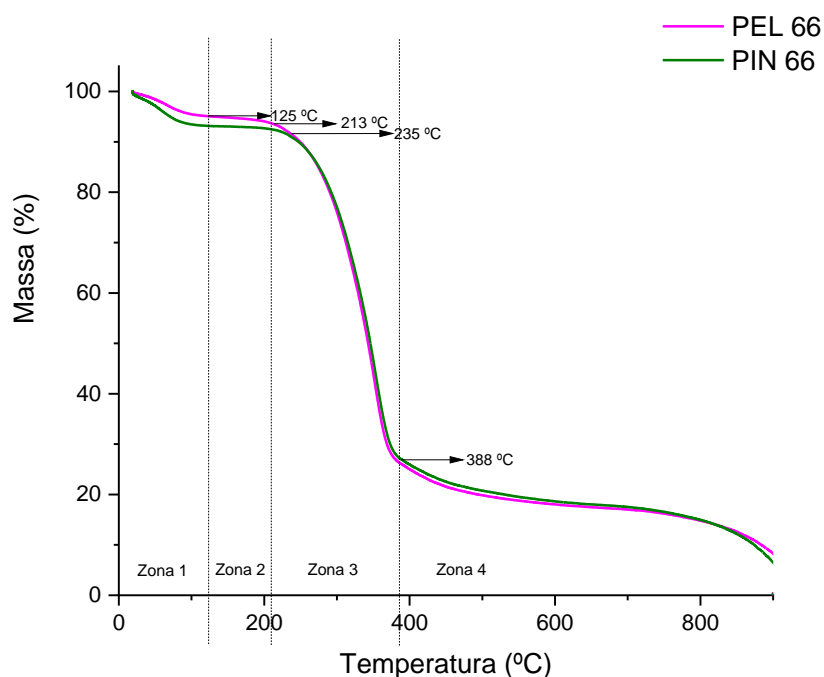
inferior à da biomassa, indicando a remoção parcial de umidade no processo de produção dos pellets.

SHEN *et al.* (2019) reportaram valores de propriedades semelhantes para pellets de serragem de madeira. Os autores reportaram teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo de 6,3, 77,3, 1,5 e 14,9%, respectivamente, enquanto para a análise elementar foram reportadas concentrações de C, H, N e O de 47,26, 6,14, 0,11 e 44,99%, respectivamente.

Na análise imediata para resíduos de madeira de pinus, NOBRE *et al.* (2020) reportaram para umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo 8,9, 84,8, 0,8 e 14,4%, respectivamente. Na análise elementar os autores reportaram concentrações de C, H, N e O, de 50,0, 6,1, 0,1 e 43,7% respectivamente. Os autores também reportaram concentrações de Ca, K e Mg de 1,0, 0,94 e 0,53 g/kg, respectivamente. Para o sódio (Na) os autores reportaram uma concentração de 973,4 mg/kg, valor bastante distinto da concentração observada nas amostras do presente trabalho. As diferentes condições de cultivo, solo e meio ambiente durante o crescimento das árvores, podem variar as propriedades químicas (concentração dos metais) da madeira (TRUBETSKAYA *et al.*, 2021).

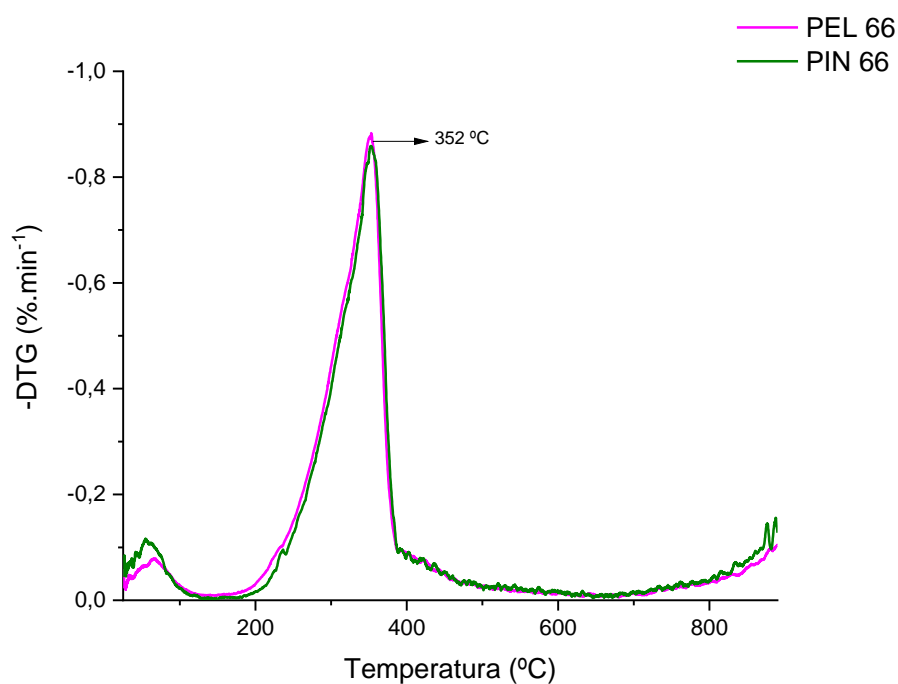
## 5.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 11 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) das amostras PEL 66 e PIN 66. Ambas as amostras apresentam comportamento semelhante. É possível observar quatro etapas distintas ao longo do processo de degradação térmica em atmosfera de CO<sub>2</sub>. Na Zona 1, até aproximadamente 125 °C, ocorre a perda de umidade das amostras caracterizando a primeira etapa do processo (secagem). Nas Zonas 2 e 3 ocorre a desvolatilização (pirólise) das biomassas. É conhecido que o início da degradação térmica da hemicelulose ocorre a aproximadamente 150 °C (BASU, 2010). Na Zona 4 há a formação do biochar, bem com a sua reação com o agente gaseificante (CO<sub>2</sub>), conhecida como a reação de Boudouard. A reação do biochar com o CO<sub>2</sub> possui uma cinética lenta, e se estende até a temperatura final do ensaio. Ainda de acordo com a Figura 11, a massa remanescente em ambos os casos foi inferior a 10%, o que representa o material inorgânico (cinzas) e parte do carbono fixo não reagido presentes nas amostras. Ambas as amostras possuem em torno de 80% de matéria volátil, que é desvolatilizada em quase sua totalidade até o final da Zona 3 de reação.



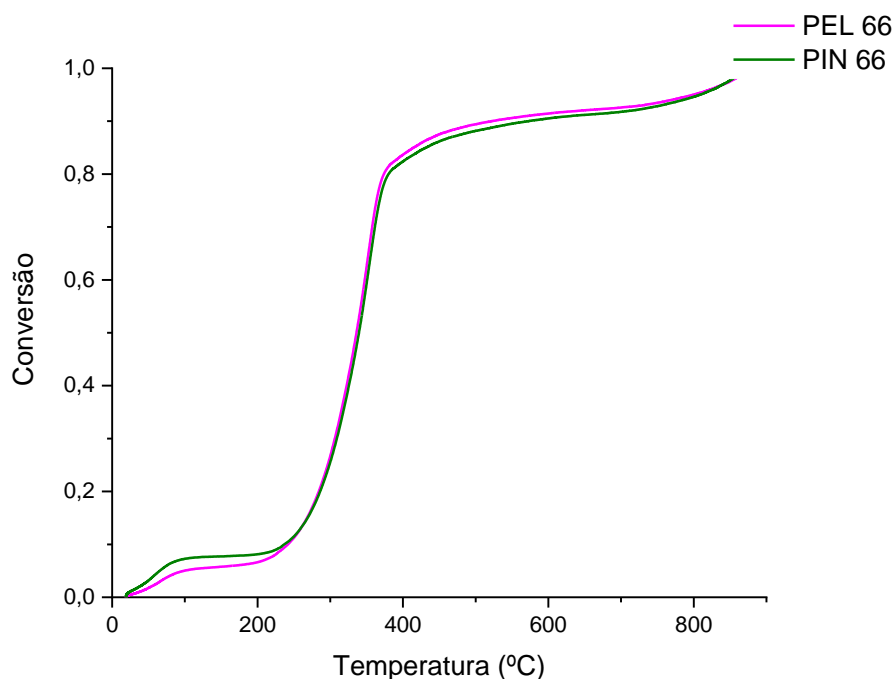
**Figura 11.** Análise termogravimétrica (TGA) das amostras de biomassa em atmosfera de CO<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

A degradação térmica de ambas as biomassas em atmosfera de CO<sub>2</sub> apresenta uma taxa máxima de reação a 352 °C (Zona 3), conforme representado na curva da derivada de perda de massa (DTG) (Figura 12). A temperatura de 352 °C é atingida pelo reator de leito fixo a aproximadamente 1,5 minutos (Figura 10). Desta forma, tal tempo de reação foi selecionado com o objetivo de obter dados na zona de desvolatilização (pirólise) das biomassas. A degradação térmica das biomassas é bastante semelhante ao reportado por Wang *et al.* (2019), onde a taxa máxima de perda de massa ocorreu a 358 °C. BASU (2010) relata uma faixa de temperatura entre 150 e 300 °C para a decomposição da hemicelulose, 275 a 350 °C para a degradação da celulose e entre 250 a 500 °C para a lignina. A taxa máxima de reação (352 °C) deve estar associada a degradação térmica da celulose e hemicelulose presentes nas amostras.



**Figura 12.** Derivada da curva de perda de massa (DTG) das amostras de biomassa em atmosfera de CO<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

O perfil de conversão das biomassas observado na análise termogravimétrica (TGA) é apresentado na Figura 13. Desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C as conversões permanecem relativamente constantes (abaixo de 10%). Entre 200 °C e 400 °C há um aumento considerável da conversão, e após 400 °C as conversões novamente apresentam relativa estabilidade, tendo em vista a cinética lenta da reação de Boudouard.



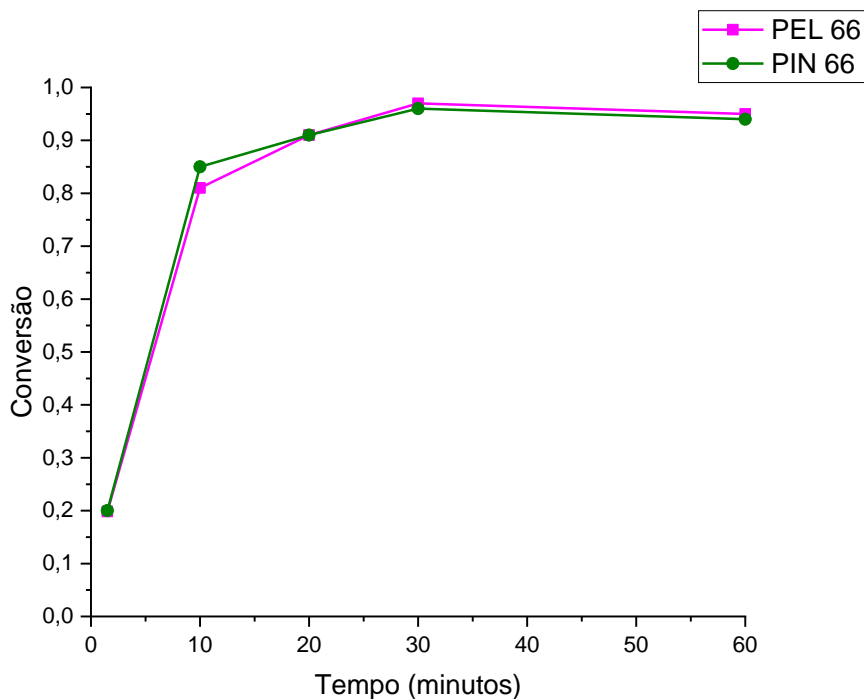
**Figura 13.** Conversão das amostras de biomassa em atmosfera de CO<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

### 5.3 Ensaio de Gaseificação

#### 5.3.1 Produção de Gás Não-Condensável

A Figura 14 apresenta as conversões obtidas para os diferentes tempos de reação das biomassas com CO<sub>2</sub>. Para 1,5 minutos de reação a temperatura interna do reator é aproximadamente 300°C (Figura 10), ou seja, na região próxima da taxa máxima de desvolatilização das amostras. A conversão para 1,5 minutos de reação (em torno de 20%) está em concordância com o observado na análise térmica das amostras (Figura 11). Para 10, 20, 30 e 60 minutos, a temperatura interna do reator já atingiu 900°C, ou seja, na região de reação do carbono fixo com o agente de gaseificação. Tendo em vista a cinética lenta da reação de Boudouard, há um baixo incremento da conversão com o tempo de reação. Para 30 e 60 minutos de reação a conversão de ambas as amostras é de aproximadamente 95%. Embora a taxa de aquecimento ( $\approx 120$  °C/min) utilizada nos experimentos de gaseificação conduzidos no reator de leito seja distinta da taxa de aquecimento aplicada nos ensaios de gaseificação em termobalança (20 °C/min), as conversões observadas foram semelhantes (Figura 13). A variação da conversão de ambas as amostras com o tempo de reação é muito semelhante, indicando que a densificação da amostra PEL 66 não influenciou de forma significativa com o avanço da reação de gaseificação com CO<sub>2</sub>.

As conversões obtidas no presente estudo foram superiores as obtidas por LIU *et al.* (2021), isto é, 60% de conversão para o eucalipto a 800 °C e tempo de reação de 50 minutos com atmosfera de CO<sub>2</sub>, e por SHEN *et al.* (2019), 67% de conversão para pellets de resíduos de serraria na mesma temperatura de 800 °C e 40 minutos de reação, porém com 15% de CO<sub>2</sub> em uma atmosfera de ar.



**Figura 14.** Conversão das amostras em função do tempo de reação nos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub>.

Para a avaliação do gás não-condensável não foi considerado o gás obtido nos ensaios de 1,5 minutos devido a reação não ter produzido resultados significativos. O CO<sub>2</sub> também não foi demonstrado nos resultados pois foi adicionado ao processo como agente de gaseificação não sendo possível fazer a distinção se o CO<sub>2</sub> presente nos *bags* de coleta está associado a reação de gaseificação ou é gás não reagido (excesso).

A Tabela 5 mostra as concentrações dos gases não-condensáveis nos diferentes tempos de reação investigados neste estudo, onde é possível observar que o CO, o principal produto de interesse da reação de gaseificação com CO<sub>2</sub>, teve a maior participação em (%mol/mol) no gás obtido ao final da reação.

**Tabela 5** – Concentração dos gases não condensáveis (%mol/mol) das amostras de PEL 66 e PIN 66 obtido nos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub>.

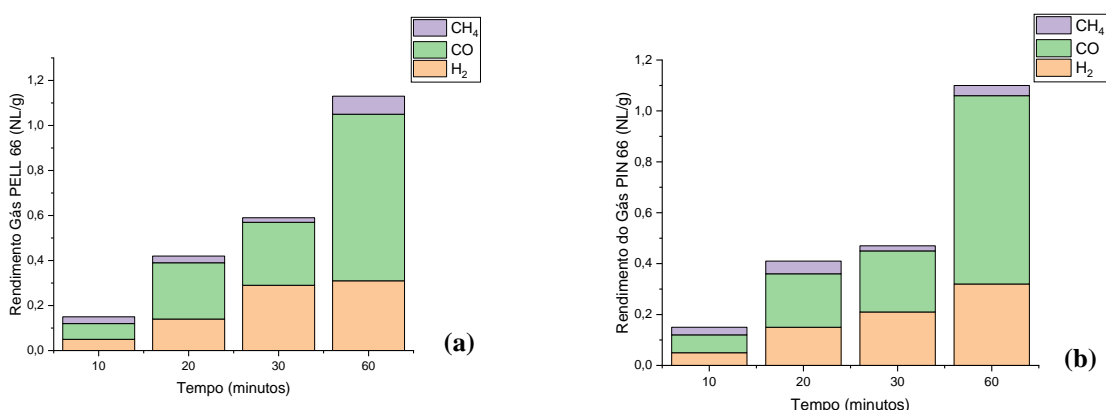
Tempo (min)	PEL 66			PIN 66		
	H <sub>2</sub> (%mol/mol)	CO (%mol/mol)	CH <sub>4</sub> (%mol/mol)	H <sub>2</sub> (%mol/mol)	CO (%mol/mol)	CH <sub>4</sub> (%mol/mol)
10	7,66	10,42	4,76	6,49	9,55	3,73
20	11,39	20,76	2,68	13,10	18,49	4,48
30	18,70	17,60	1,44	11,70	25,37	3,65
60	11,99	28,79	3,06	13,94	32,03	1,71

A Figura 15 apresenta os rendimentos dos gases não condensáveis (NL/g) de ambas as amostras (PEL 66/PIN 66) nos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> nos diferentes tempos de reação investigados neste estudo, segundo a equação (16) calculada com os dados da Tabela 5. O rendimento total de gás não-condensável aumenta continuamente com o tempo de reação para ambas as amostras, atingindo um valor máximo de 1,13 NL/g a 60 minutos de reação para a amostra PEL 66 e de 1,10 NL/g a 60 minutos de reação para a amostra PIN 66. O rendimento total de ambas as amostras é muito semelhante, sugerindo que a densificação da amostra PEL 66 não teve influência sobre o desempenho da reação de gaseificação com CO<sub>2</sub>. O maior rendimento (NL/g) para todos os tempos de reação investigados foi de monóxido de carbono, chegando a um valor máximo a 60 minutos de reação de 0,74 NL/g para ambas as amostras (PIN 66 e PEL 66). O rendimento de CH<sub>4</sub> foi baixo para ambas as amostras, em todos os tempos de reação, bem como sua participação no rendimento total de gás diminuiu com o aumento do tempo de reação, sugerindo a ocorrência das reações de reforma a seco do metano (reação 11) e a reação de reforma a seco de hidrocarbonetos (reação 12). Os rendimentos máximos de H<sub>2</sub> foram de 0,32 NL/g da amostra PIN 66 para 60 minutos de reação e 0,31 NL/g da amostra PEL 66 para 60 minutos de reação. Para 60 minutos de reação há um aumento da participação de monóxido de carbono no rendimento total de gás, indicando a ocorrência da reação de Boudouard (reação 6). SADHWANI *et al.* (2016) reportaram para gaseificação com CO<sub>2</sub>, os seguintes rendimentos de gás: 0,34, 0,14 e 0,22 NL/g de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, respectivamente.

Ainda segundo a Figura 15 há um aumento mais significativo do rendimento total de gás não-condensável de 30 para 60 minutos de tempo de reação para ambas as amostras. Entretanto, conforme a Figura 14 a conversão do sólido se manteve relativamente constante de 30 para 60 minutos de tempo de reação para ambas as amostras. Desta forma, fica evidente que o aumento do rendimento total de gás não-condensável não está associado ao consumo de massa do sólido remanescente no reator. É bem conhecido que os metais alcalinos e alcalinos terrosos (AAEM), especialmente o cálcio (Ca) e o potássio (K), tem efeito catalítico sobre o



craqueamento do alcatrão formado durante a gaseificação, e ainda que o efeito catalítico é mais pronunciado em conversões elevadas, onde há um aumento da concentração destes metais alcalinos em relação ao carbono não reagido na superfície do sólido remanescente. O  $\text{CO}_2$  aumenta os defeitos na rede cristalina e dos grupos funcionais na superfície do sólido, promovendo a reforma do alcatrão na superfície do biochar, sugerindo que a reação de reforma a seco do alcatrão (reação 12) é a principal responsável pelo aumento do rendimento total de gás não-condensável com o avanço da reação (BOURAOUI *et al.*, 2015; FENG *et al.*, 2016).



**Figura 15.** Rendimento do gás dos ensaios de gaseificação com  $\text{CO}_2$  (a) PEL 66 e (b) PIN 66 nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.

O poder calorífico superior (PCS) é definido como a quantidade de calor liberada por unidade de massa, incluindo o calor latente da vaporização da água. Já o poder calorífico inferior (PCI), possui a mesma definição, porém não leva em consideração o calor latente de vaporização da água presente no produto de combustão (BASU, 2010). O PCS e o PCI do gás não-condensável foram calculados com base na Equação 17. Na Tabela 6 é possível observar o PCS e o PCI dos gases não-condensáveis ( $\text{MJ}/\text{Nm}^3$ ) presentes em ambas as amostras (PEL 66/PIN 66) nos ensaios de gaseificação com  $\text{CO}_2$  nos diferentes tempos de reação conduzidos neste estudo. O PCS e o PCI aumentam com o avanço do tempo de reação para ambas as amostras. O incremento do PCS e do PCI de ambas as amostras está associado ao aumento da concentração total dos gases não-condensáveis ( $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4$ ) com o avanço do tempo de reação. Para 10 minutos de reação o somatório das concentrações dos gases não-condensáveis ( $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4$ ) foram de 22,8 % (mol) e 19,8 % (mol) para as amostras PEL 66 e PIN 66, respectivamente, enquanto para 60 minutos de reação as concentrações dos gases não-condensáveis foram de 43,8 % (mol) e 47,7 % (mol) para as amostras PEL 66 e PIN 66,

respectivamente. SADHWANI *et al.* (2016) reportaram para gaseificação com CO<sub>2</sub> PCS de 7,93 MJ/m<sup>3</sup>, enquanto SHEN *et al.* (2019) obteve resultados de aproximadamente 6 MJ/Nm<sup>3</sup> para o PCI em ensaios de gaseificação com 15% de CO<sub>2</sub> na corrente de ar.

**Tabela 6** – Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) dos gases obtidos nos ensaios de gaseificação nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.

Tempo minutos	PEL 66		PIN 66	
	PCS (MJ/Nm <sup>3</sup> )	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	PCS (MJ/Nm <sup>3</sup> )	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )
10	4,18	3,84	3,51	3,24
20	5,13	4,81	5,78	5,35
30	5,18	4,75	6,14	5,77
60	6,38	6,02	6,50	6,16

A Eficiência de Gás Frio (EGF) é um indicador da eficiência termodinâmica do processo de gaseificação. A EGF foi obtida segundo a Equação (18), levando em consideração parâmetros do PCS do gás não condensável produzido e do PCS da biomassa (MANERA *et al.*, 2020). Na Tabela 7 é mostrada a EGF nos diferentes tempos de reação para as amostras PEL 66 e PIN 66. O EFG aumentou com o incremento do tempo de reação para ambas as biomassas, apresentando mais uma vez comportamentos similares. O incremento da EGF está associado ao aumento do PCS do gás não-condensável. SHEN *et al.* (2019) obteve valores de EGF de 60% do gás obtido no ensaio de gaseificação com pellets de resíduos de serraria com ar e 15% de adição de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 7** – Eficiência de Gás Frio (EGF) dos gases obtidos nos ensaios de gaseificação nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.

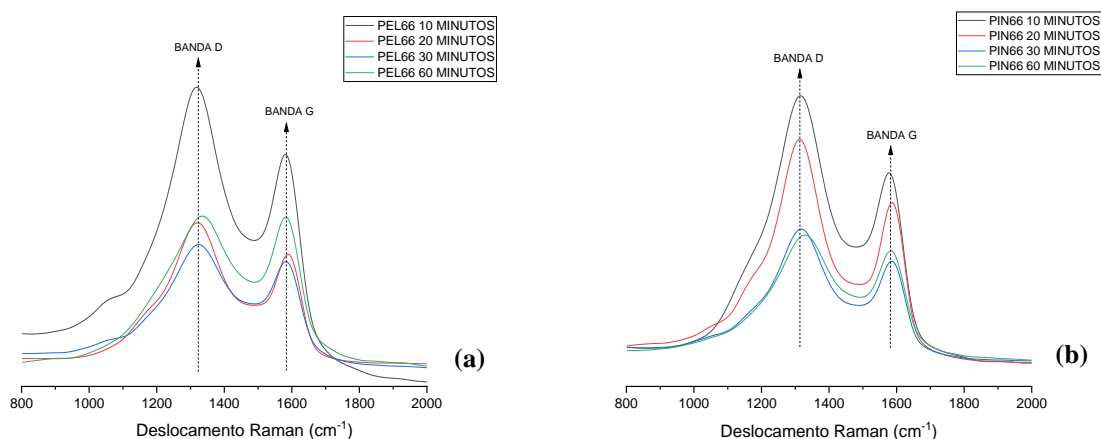
Tempo (min)	PEL 66			PIN 66		
	Volume Gás (Nm <sup>3</sup> )	Massa Alimentada (kg)	EGF (%)	Volume Gás (Nm <sup>3</sup> )	Massa Alimentada (kg)	EGF (%)
10	0,01072	0,01513	13,97	0,01137	0,01500	12,85
20	0,01733	0,01522	27,55	0,01826	0,01507	33,83
30	0,02376	0,01503	38,63	0,02842	0,01500	56,20
60	0,03839	0,01517	76,16	0,03019	0,01318	71,93

### 5.3.2 Biochar

Ensaio foram conduzidos para a investigação das propriedades dos sólidos remanescentes no processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> das amostras PEL 66 e PIN 66.

### 5.3.2.1 Propriedades Estruturais (Espectroscopia Raman)

A espectroscopia Raman foi conduzida a fim de avaliar o grau de ordenação das moléculas de carbono presente na biomassa durante o processo de gaseificação. O espectro de Raman mostra picos máximos com intensidade em torno de 1320 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  para ambas as amostras PEL 66 e PIN 66 (Figura 16 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**).



**Figura 16.** Espectroscopia Raman do biochar obtido nos ensaios de gaseificação com  $\text{CO}_2$  com (a) PEL 66 e (b) PIN 66 nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.

Estes dois picos são comumente denominados como banda D e banda G, respectivamente. No carbono amorfo a banda D é proporcional à quantidade de grandes aglomerados aromáticos, com mais de seis anéis fundidos, e a banda G está relacionada ao movimento dos átomos de carbono  $\text{sp}^2$ , incluindo anéis e cadeias (PHOUNGLAMCHEIK *et al.*, 2020). A razão  $I_D/I_G$  indica a quantidade de grandes aglomerados aromáticos desordenados/amorfos em relação as estruturas ordenadas ( $\text{sp}^2$ ) (BOURAOUI *et al.*, 2015; PHOUNGLAMCHEIK *et al.*, 2020). Quanto maior o valor da razão  $I_D/I_G$ , maior a quantidade de grandes aglomerados aromáticos no biochar (PHOUNGLAMCHEIK *et al.*, 2020). Menores valores para a razão  $I_D/I_G$  sugerem um alto número de estruturas de carbono mais perfeitas e ordenadas (IGALAVITHANA *et al.*, 2020; PERONDI *et al.*, 2021). Valores da razão  $I_D/I_G$  encontrados para PEL 66 e PIN 66 nos diferentes tempos do ensaio de gaseificação estão na Tabela 8, onde é possível observar que o aumento do tempo de reação provoca uma diminuição na razão  $I_D/I_G$ , sugerindo uma ordenação das moléculas de carbono. Uma diminuição na razão  $I_D/I_G$  provoca o desaparecimento das cadeias amorfas, diminuindo a reatividade do biochar ao longo do processo de gaseificação (BOURAOUI *et al.*, 2015). Se comparados entre si, a amostra PIN 66 apresentou maior razão  $I_D/I_G$  que o PEL 66. Comparados com valores obtidos

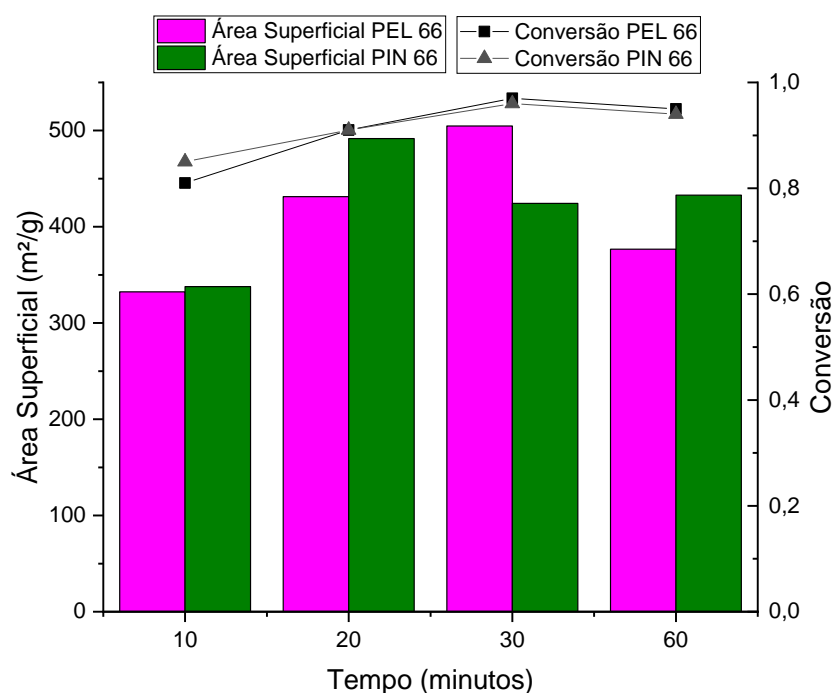
na literatura, PHOUNGLAMCHEIK *et al.* (2020) obteve razões  $I_D/I_G$  de 0,76 e 0,77 para o biochar de abeto de pirólise produzido a 700 °C em atmosfera de CO<sub>2</sub> com taxas de aquecimento de 175 °C min<sup>-1</sup> e 3 °C min<sup>-1</sup> respectivamente.

**Tabela 8** – Valores  $I_D/I_G$  para PEL 66 e PIN 66 para os diferentes tempos de gaseificação.

<b>Tempo</b> <b>(minutos)</b>	<b>PEL 66</b> <b><math>I_d/I_g</math></b>	<b>PIN 66</b> <b><math>I_d/I_g</math></b>
10	1,30	1,35
20	1,20	1,30
30	1,14	1,18
60	0,97	1,01

### 5.3.2.2 Propriedades Texturais (BET)

A reatividade do sólido remanescente (biochar) é afetada pela magnitude da sua área superficial, onde ocorre a reação heterogênea entre o carbono presente na biomassa e o gás durante o processo de gaseificação (LAHIJANI *et al.*, 2015). A Figura 17 mostra a área superficial (isoterma BET) do biochar das amostras PEL 66 e PIN 66, remanescentes do processo de gaseificação dos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. Segundo a Figura 17, a área superficial da amostra PEL 66 atinge seu valor máximo a 30 minutos de reação (504,7 m<sup>2</sup>/g), onde a conversão é de 97%, vindo a apresentar uma diminuição para 376,8 m<sup>2</sup>/g para 60 minutos de reação. A amostra PIN 66 atinge seu valor máximo de área superficial a 20 minutos de reação (491,5 m<sup>2</sup>/g), com uma conversão de 91%, apresentando uma queda em 30 minutos de reação (424,3 m<sup>2</sup>/g) e uma relativa estabilidade de sua área superficial a 60 minutos de reação (432,9 m<sup>2</sup>/g). SADHWANI *et al.* (2016) reportaram uma área superficial de 350,5 m<sup>2</sup>/g e volume total de poros de 0,1428 cm<sup>3</sup>/g na gaseificação de pinus com CO<sub>2</sub> por 60 minutos a 934 °C. PHOUNGLAMCHEIK *et al.* (2020) obtiveram para o biochar obtido através de pirólise de abeto com CO<sub>2</sub> por 4 horas a 700 °C uma área superficial de 452 m<sup>2</sup>/g e volume total de poros de 0,19 cm<sup>3</sup>/g (97,2% de microporos e 2,2% de mesoporos) para uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Para as mesmas condições de ensaio, porém com uma taxa de aquecimento de 175 °C/min, os valores encontrados foram de 348 m<sup>2</sup>/g e volume total de poros de 0,16 cm<sup>3</sup>/g (93,1% de microporos e 5,4% de mesoporos).



**Figura 17.** Área superficial e conversão nos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> das amostras PEL 66 e PIN 66 nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.

O desenvolvimento da porosidade durante a gaseificação de uma biomassa é resultado do surgimento de microporos e o aumento do tamanho de poros já existentes. Novos microporos são formados através da remoção seletiva de átomos de carbono pelo agente gaseificante, neste caso o dióxido de carbono, através da Reação de Boudouard (LIU *et al.*, 2021). Segundo a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), os poros são divididos em três grupos dependendo do seu diâmetro: microporos possuem diâmetro menor que 2 nm, mesoporos têm diâmetro entre 2 nm e 50 nm e os macroporos possuem diâmetro acima de 50 nm. A distribuição por grupos de poros do biochar remanescente após a gaseificação com CO<sub>2</sub> é apresentada na Tabela 9 para as amostras PEL 66 (a) e PIN 66 (b). Para ambas as amostras há uma maior formação de microporos em todos os tempos de reação investigados, sendo que a participação máxima de microporos (0,1980 cm<sup>3</sup>/g) na amostra PEL 66 ocorre em 30 minutos de reação, enquanto para a amostra PIN 66 a participação máxima de microporos (0,20249 cm<sup>3</sup>/g) ocorre em 20 minutos de reação. Tal resultado está em concordância com as maiores áreas superficiais das amostras observadas nestes tempos de reação. Os mesoporos presentes na amostra PEL 66 apresenta um aumento com o incremento do tempo de reação até 30 minutos de reação, e uma queda acentuada de sua participação para 60 minutos de reação. A amostra PEL 66 possui uma participação maior de mesoporos até 30 minutos de reação se comparada a amostra PIN 66. A amostra PEL 66 também apresentou valores inferiores da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> em relação ao PIN 66

(Tabela 8), onde a ordenação das moléculas durante o processo de gaseificação faz o biochar ter menos sites ativos inibindo a reatividade da gaseificação. Não há uma tendência clara da formação de mesoporos com o tempo de reação para a amostra PIN66.

As dimensões dos poros podem aumentar a reatividade entre a superfície do biochar e o CO<sub>2</sub>, incrementando a performance da Reação de Boudouard. O desenvolvimento e expansão da estrutura dos poros pode melhorar a difusão do dióxido de carbono, sendo que ela é favorecida nos mesoporos, que apresenta menos restrições para o acesso do agente de gaseificação (CO<sub>2</sub>), devido ao diâmetro de sua molécula (0,33 nm). Conforme o número de mesoporos aumenta, há o favorecimento da difusão do agente gaseificante para o interior do sólido, porém, com o aumento da participação de microporos no sólido, a difusão do CO<sub>2</sub> diminui, aumentando a estrutura cristalina (diminuição da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), onde há carbono grafitizado ou minerais (TONG *et al.*, 2020).

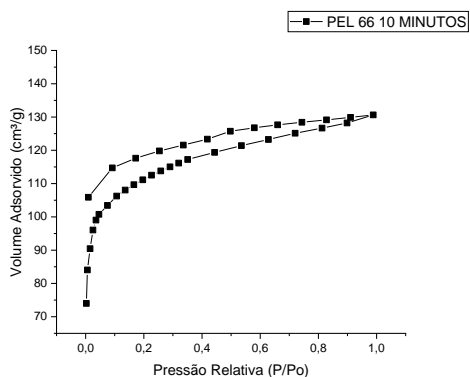
LAHIJANI *et al.* (2015) sugeriram que a reatividade do biochar está mais correlacionada com o volume de mesoporos do que com a área superficial. A pouca participação da estrutura de microporos na reatividade da gaseificação se dá pelo fato de o CO<sub>2</sub> ter uma difusão limitada no interior de microporos, devido à dimensão da sua molécula. LIU *et al.* (2021) reportaram 0,13 – 0,18 g/cm<sup>3</sup> e 0,20 – 0,35 g/cm<sup>3</sup> para o volume de mesoporos e microporos, respectivamente, para o biochar de eucalipto obtido de um processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> que obteve uma conversão de 60%.

**Tabela 9** – Volume total de poro, mesoporo e microporo do biochar obtido nos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> das amostras PEL 66 e PIN 66.

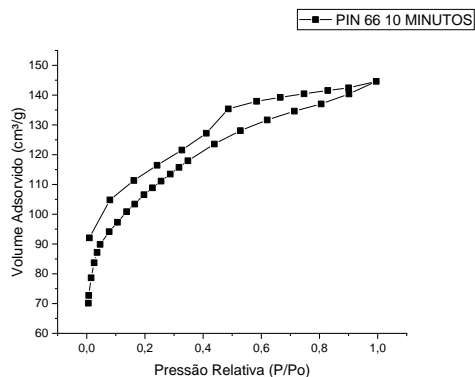
<b>PEL 66</b>						
<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Volume Total de Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Mesoporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Mesoporo (%)</b>	<b>Microporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Microporo (%)</b>	<b>Conversão (%)</b>
10	0,2021	0,01384	6,8	0,16751	82,9	81
20	0,3452	0,13328	38,6	0,16891	48,9	91
30	0,4043	0,15393	38,1	0,19800	49,0	97
60	0,2490	0,05014	20,1	0,17147	68,9	95
<b>PIN 66</b>						
<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Volume Total de Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Mesoporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Mesoporo (%)</b>	<b>Microporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Microporo (%)</b>	<b>Conversão (%)</b>
10	0,2237	0,05497	24,6	0,14512	64,9	85
20	0,3445	0,10045	29,2	0,20249	58,8	91
30	0,2659	0,05033	18,9	0,18625	70,0	96
60	0,3067	0,08111	26,4	0,19005	62,0	94

A Figura 18 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos biochars obtidos nos diferentes tempos de gaseificação das amostras PEL 66 e PIN 66. De acordo com a

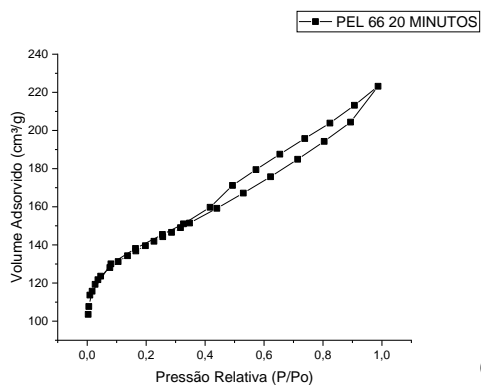
classificação IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), todos os sólidos remanescentes apresentaram isotermas do tipo IV com uma histerese do tipo H4, indicando a formação de poros do tipo *ink-bottle* e estruturas ricas em mesoporos (TONG *et al.*, 2020).



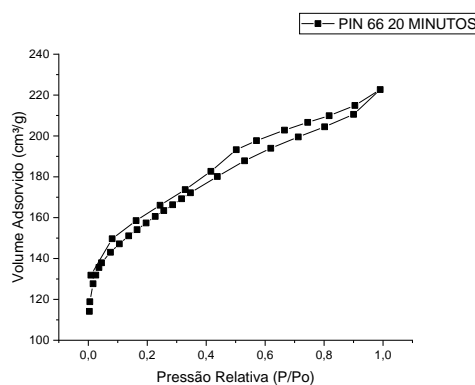
(a)



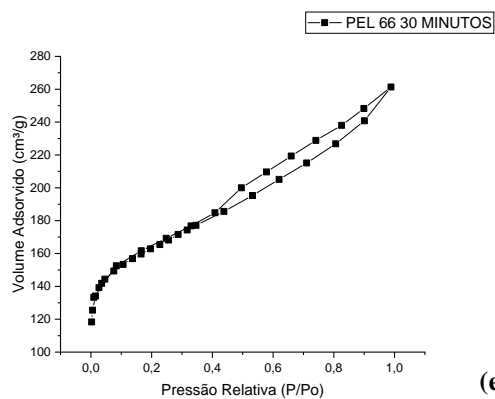
(b)



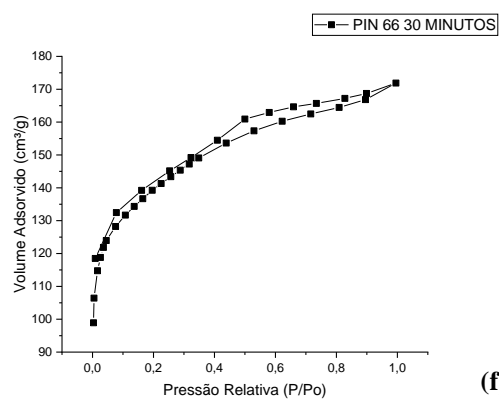
(c)



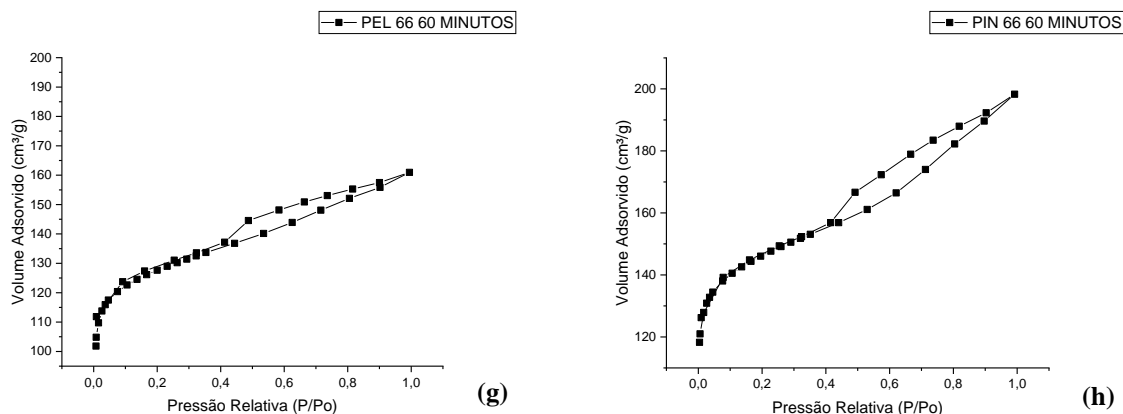
(d)



(e)



(f)



**Figura 18.** Histerese observada no poro do biochar obtido nos ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> com PEL 66 ((a), (c), (e) e (g)) e PIN 66 ((b), (d), (f) e (h)) nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos.

### 5.3.2.3 Propriedades Químicas (Metais)

A reação entre o biochar e o agente gaseificante durante o processo de gaseificação da biomassa é acelerada pela presença de metais alcalinos (potássio (K) e sódio (Na)) e de metais alcalino terrosos (cálcio (Ca) e magnésio (Mg)) (PHOUNGLAMCHEIK *et al.*, 2020, BOURAOUI *et al.*, 2015; SEÇER *et al.*, 2018). A interação entre os metais alcalinos (Ca, K, Mg e Na) e a estrutura da biomassa pode transformar o biochar em um catalisador para a reforma do alcatrão (FENG *et al.*, 2016). A ativação do biochar pelo CO<sub>2</sub>, que desempenha um papel de doador de oxigênio durante a gaseificação, além de aumentar a área superficial, também proporciona a formação grupos funcionais contendo oxigênio, que se ligam aos metais alcalinos formando carboxilatos (-COO-) e outros sais solúveis os quais auxiliam a adsorção de alcatrão na superfície do biochar (FENG *et al.*, 2016).

A presença de sais de cálcio (Ca) pode reduzir a formação de gases ácidos durante o processo de gaseificação (PERONDI *et al.*, 2019). A função do Ca é combinar alcatrão com biochar para se tornar parte da estrutura do biochar e contribuir para a diminuição do rendimento de alcatrão (FENG *et al.*, 2017). O potássio (K) é conhecido pelo seu alto efeito catalítico (ZRIBI *et al.*, 2019) e é o grande responsável por transformar o alcatrão em moléculas menores (FENG *et al.*, 2017). A maior parte do potássio (K) e sódio (Na) são convertidos em compostos de carbonatos insolúveis, sulfatos e aluminossilicatos presentes nas cinzas obtidas na gaseificação com biomassa (SONG *et al.*, 2019). Se supõe que o cloro (Cl) presente na biomassa interage com os metais alcalinos e promove sua volatilização durante a gaseificação da biomassa (SONG *et al.*, 2019). Aproximadamente 12-34% dos metais alcalinos podem ser liberados durante o processo de gaseificação com biomassa (SONG *et al.*, 2019). A Tabela 10



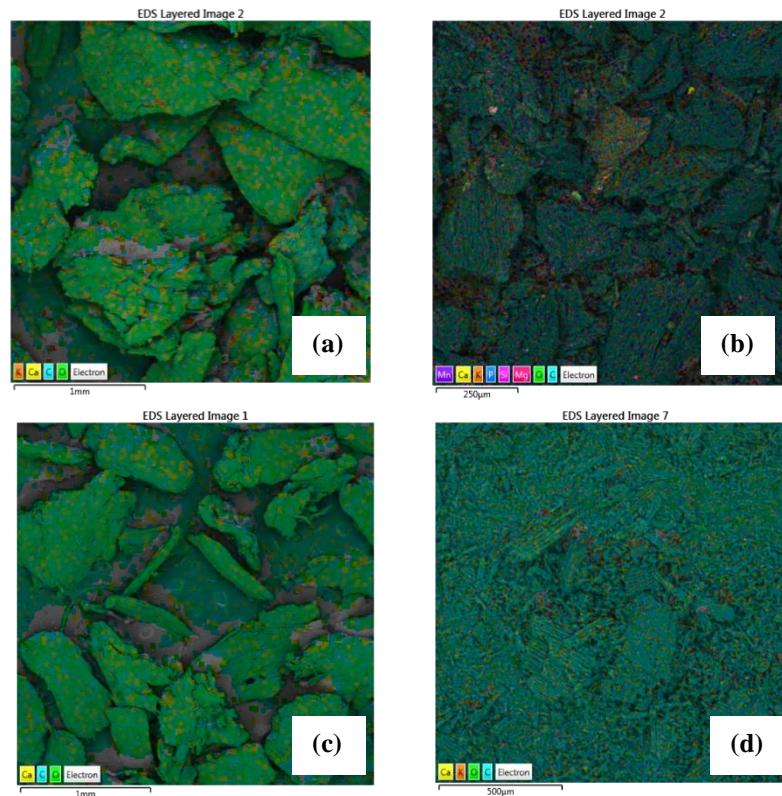
mostra a retenção dos metais Ca, Mg, K e Na nas amostras PEL 66 e PIN 66 nos diferentes tempos de reação. A retenção dos metais apresenta uma diminuição conforme o tempo de reação aumenta, sendo que a biomassa PEL 66 apresenta maior retenção dos metais em todos os tempos de reação investigados. Feng *et al.* (2016) estudaram a retenção de cálcio (Ca) e potássio (K) no biochar de casca de arroz obtido através de pirólise com CO<sub>2</sub> a uma temperatura de 800 °C e tempo de reação de 10 minutos. Os autores obtiveram aproximadamente 80% e 50% de retenção de Ca e K respectivamente. SONG *et. al* (2019) estudou a migração do potássio (K) em um processo de co-gaseificação de biochar de carvão e biomassa a 900 °C com uma atmosfera de 70 L/min de vapor de água e 30 mL/min de O<sub>2</sub> e tempo de reação de 20 minutos, onde obteve uma retenção de 87,6% de K no biochar. WANG *et al.* (2020b) reportaram concentrações de metais (Al, S, K, Ca, Cu, Zn, Mg) inferiores a 5% (massa) no sólido remanescente a 900 °C.

**Tabela 10** – Retenção dos metais Ca, Mg, K e Na no biochar das biomassas PEL 66 e PIN 66 obtidos nos diferentes tempos de reação.

Tempo (minutos)	PEL 66				PIN 66			
	Ca (%)	Mg (%)	K (%)	Na (%)	Ca (%)	Mg (%)	K (%)	Na (%)
1,5	100	100	-	-	20,7	17,7	-	56,8
10	100	100	74,2	64,3	20,5	22,8	27,3	-
20	99,3	100	45,2	50,4	17,6	8,6	25,5	31,3
30	57,6	57,9	24,6	26,7	7,1	7,1	12,1	-
60	42,3	43,5	31,7	20,2	-	-	19,2	-

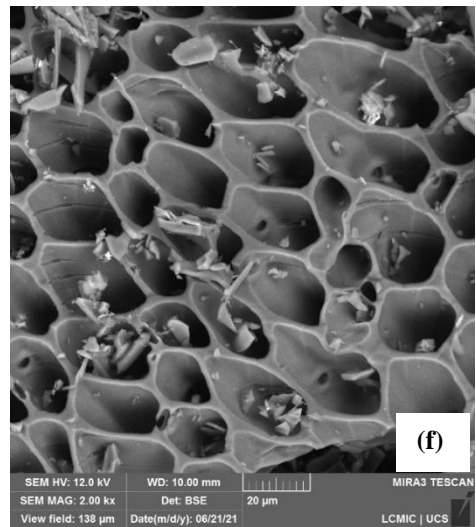
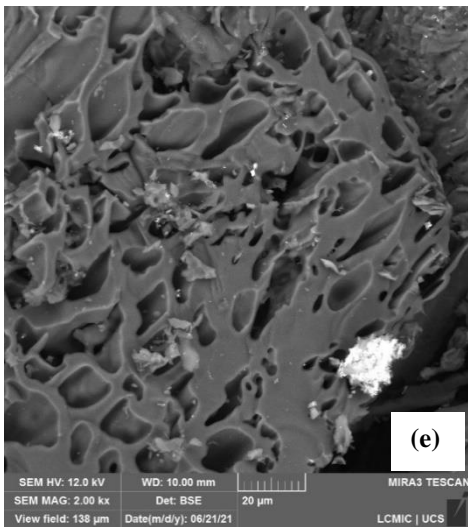
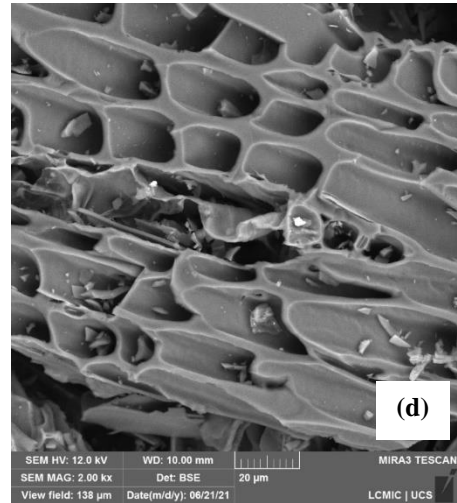
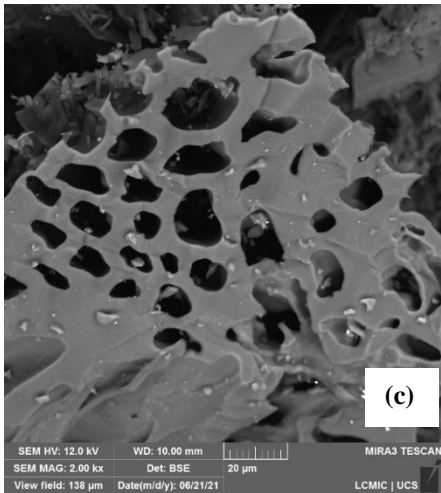
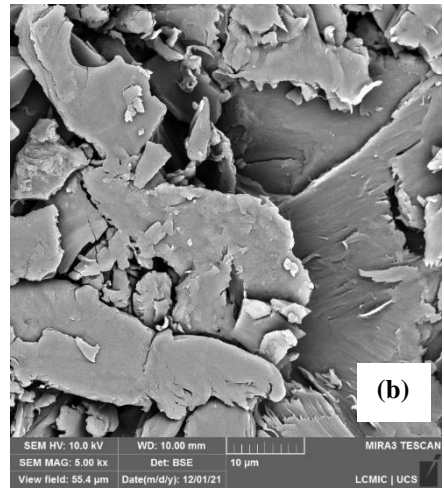
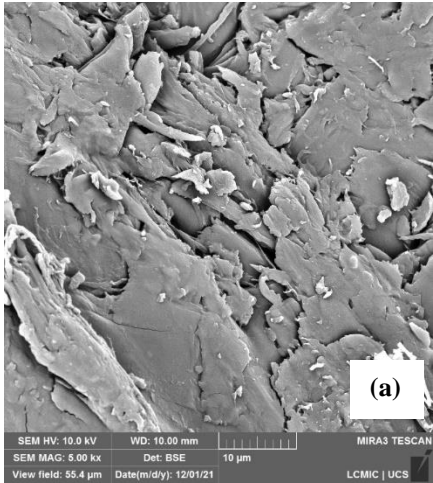
#### 5.3.2.4 Propriedades Morfológicas (MEV)

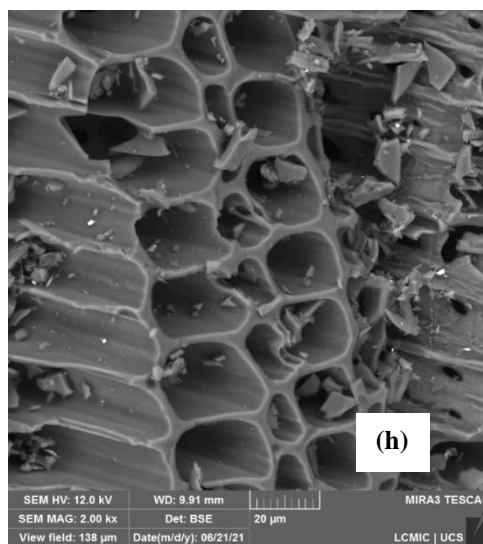
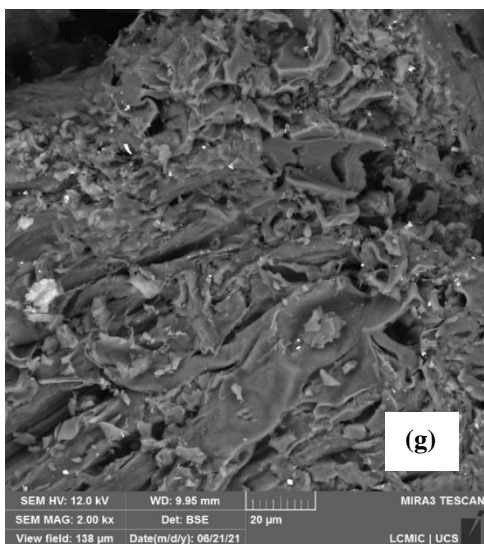
A espectroscopia por dispersão em energia (EDS) permite a caracterização química de uma amostra. Na Figura 19 onde é possível observar a evolução da retenção de metais da amostra de sólido remanescente de PEL 66 para 1,5 minutos (a) e para 30 minutos (b). Em (a) tem-se os elementos K, Ca, C e O e em (b) já foi possível visualizar mais elementos além dos já detectados: Mn, P, Si e Mg. Para o PEL 66 de 1,5 minutos (c) tem-se Ca, C e O e em 30 minutos (d) K, Ca, C e O, indicando uma maior riqueza de elementos para PIN 66. A maior concentração de metais no sólido remanescente com o aumento do tempo de reação justifica o aumento do rendimento de gás não condensável com o tempo de reação, pois estaria ocorrendo a quebra das moléculas de alcatrão em compostos de menor massa molar.



**Figura 19.** EDS das amostras de material remanescente (a) PEL 66 1,5 minutos, (b) PEL 66 30 minutos, (c) PIN 66 1,5 minutos, (d) PIN 66 30 minutos.

Na microscopia de varredura eletrônica (MEV) das amostras de sólido remanescente, Figura 20, mostra as morfologias das amostras de sólido remanescente de PEL 66 e PIN 66 nos tempos de 1,5, 10, 30 e 60 minutos de reação. No tempo de 1,5 minutos, a formação de poros não é perceptível. A partir de 10 minutos é possível visualizar os poros. A evolução da formação de poros ocorre até o tempo de 60 minutos para o PIN 66. Para o PEL 66 no tempo de 60 minutos já ocorre o derretimento dos poros (coalescência). Estes resultados estão em concordância com o apresentado na Tabela 9, onde o Volume Total de Poro do PIN 66 apresenta um aumento de valor, enquanto este mesmo parâmetro para o PEL 66 reduz consideravelmente, indicando o fenômeno de coalescência. Nas amostras de PIN 66 é mais pronunciada a formação de poros com o aumento do tempo de reação onde é mais perceptível a formação de estruturas do tipo colméia (*honeycomb*), indicando que o PIN 66 se mantém mais reativo durante o processo de gaseificação.





**Figura 20.** MEV do material remanescente das amostras de PEL 66 (a) 1,5, (c) 10, (e) 30 e (g) 60 minutos e de PIN 66 (b) 1,5, (d) 10, (f) 30 e (h) 60 minutos.

## 6 CONCLUSÃO

Nas análises de caracterização, a amostra de biomassa (PIN 66) apresentou uma densidade aparente de  $470 \text{ kg/m}^3$ , enquanto a densidade aparente da amostra densificada (PEL 66) aumentou para  $1.160 \text{ kg/m}^3$ , refletindo na densidade energética das amostras obtendo  $9,7 \text{ GJ/m}^3$  para PIN 66 e  $24,6 \text{ GJ/m}^3$  para o PEL 66. As amostras apresentaram teores de matéria volátil, cinzas e carbono fixo, bem como as concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e poder calorífico superior muito semelhantes. Tais resultados mostraram que o processo de densificação (produção dos pellets) não influencia nestas propriedades. A umidade dos pellets (PEL 66) foi inferior à da biomassa, indicando a remoção parcial de umidade no processo de produção dos pellets. O teor de metais apresentou valores distintos, podendo ser em virtude de áreas de cultivo de *Pinus elliottii* distintas.

Ambas as amostras PEL 66 e PIN 66 apresentaram mesmo comportamento de degradação na análise termogravimétrica, sugerindo mais uma vez a pouca influência da densificação na degradação térmica. A degradação térmica de ambas as biomassas em atmosfera de  $\text{CO}_2$  apresentou uma taxa máxima de reação a  $352 \text{ }^\circ\text{C}$ . A massa remanescente em ambos os casos foi inferior a 10%, atingindo uma conversão maior que 90%. O mesmo comportamento observado na análise termogravimétrica foi também observado nos ensaios de gaseificação com reator tubular.

A avaliação do gás não condensável dos ensaios de gaseificação nos tempos de 1,5, 10, 20, 30 e 60 minutos mostram que a densificação da biomassa não influencia de forma significativa o rendimento de gás combustível. O rendimento total de gás não-condensável aumenta continuamente com o tempo de reação para ambas as amostras, atingindo um valor máximo de  $1,13 \text{ NL/g}$  a 60 minutos de reação para a amostra PEL66 e de  $1,10 \text{ NL/g}$  a 60 minutos de reação para a amostra PIN66. O PCS, o PCI e o EGF aumentam com o avanço do tempo de reação para ambas as amostras.

As amostras de material remanescente obtido nos ensaios de PIN 66 apresentou uma maior participação de mesoporos em sua estrutura do que o PEL 66 se mostrando discretamente mais reativo e com uma formação de poros mais significativa que o PEL 66. O PEL 66, por sua vez apresentou uma retenção de metais mais acentuada.

Diante do disposto, a densificação de resíduos da biomassa se mostra promissora para o aproveitamento energético, uma vez que os resíduos de biomassa densificados ficam com rendimentos muitos próximos ao da madeira da biomassa. A densificação de resíduos de

biomassa contribui para a logística do processo, que envolve o manuseio, transporte e armazenamento desta biomassa.

Por fim, a contribuição proposta por este trabalho foi, diante da carência de estudos na literatura, a comparação de rendimento apresentado em um processo de gaseificação de uma mesma biomassa na sua forma bruta e na sua forma densificada.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com base no trabalho desenvolvido (1) sugere-se o estudo de densificação de outros resíduos de biomassa, (2) utilização destas biomassas densificadas para produzir biochar através de processos de pirólise, (3) utilizar o biochar produzido em processos de gaseificação, visando aumentar eficiência do processo, (4) fazer uso de catalisadores na produção de biomassa densificada ou no biochar, (5) avaliar o rendimento do gás não condensável como foco na redução de teor de alcatrão (bio-óleo), uma vez que neste estudo não foi avaliado o rendimento do bio-óleo produzido.

## 8 REFERÊNCIAS

ABUELNUOR, A.A.A.; WAHID, M.A.; HOSSEINI, S.E.; SAAT, A.; SAQR, K.M.; SAIT, H.H.; OSMAN, M. Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 363-370, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.079>>.

ARREGI, A.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 696-719, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>>.

BANDARA, J.C.; JAISWAL, R.; NIELSEN, H. K.; MOLDESTAD, B. M. E.; EIKELAND, M. S. Air gasification of wood chips, wood pellets and grass pellets in a bubbling fluidized bed reactor. **Energy**, v. 233, 2021. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121149>>.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Academic Press, Burlington 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/C2009-0-20099-7>>.

BOURAOUI, Z.; JEGUIRIM, M.; GUIZANI, C.; LIMOUSY, L.; DUPONT, C.; GADIOU, R. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO<sub>2</sub> gasification reactivity. **Energy**, v. 88, p. 703-710, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.100>>.

COP26 (26ª CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MUDANÇA CLIMÁTICA). COP26: The Glasgow Climate Pact. **Glasgow**, 2021. Disponível em: <<https://ukcop26.org/wp-content/uploads/2021/11/COP26-Presidency-Outcomes-The-Climate-Pact.pdf>>.

DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. de F.; DE MAGALHÃES, M. A.; CARVALHO, A. G.; CÂNDIDO, W. L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2426-2432, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>>.

DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R.; HE, C.; YU, Z.; JIANG, L.; ZENG, Z.; TIAN, X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 20-36, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>>.

DESISTO, W. J.; BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A.; GUNUKULA, S.; CARRASCO, J. L.; WHEELER, M. C. Pyrolysis of forest residues: An approach to techno-economics for bio-fuel production. **Fuel**, v. 193, p. 477-484, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.063>>.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>>.

*ENplus*® Sistema de Certificação de Qualidade para Pellets de Madeira: Parte 3 – Requisitos de Qualidade do Pellet Versão 3.0, Porto, PT, 2015. Disponível em: <<https://enplus->



pellets.eu/images/Handbooks/PT/ENplus-Master-Handbook-3-0-parte3-Requisitos-de-Qualidade-do-Pellet.pdf>

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Anuário Estatístico de Energia Elétrica. **MME - Ministério de Minas e Energia**, p. 01-256, 2020. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anu%C3%A1rio%20Estat%C3%ADstico%20de%20Energia%20El%C3%A9trica%202020.pdf>>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Plano Decenal de Expansão de Energia 2030. **MME - Ministério de Minas e Energia**, p. 001–453, 2021. Disponível em <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-490/PDE%202030\\_RevisaoPosCP\\_rv2.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-490/PDE%202030_RevisaoPosCP_rv2.pdf)>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Potencial Energético de Resíduos Florestais do Manejo Sustentável e de Resíduos da Industrialização da Madeira. **MME - Ministério de Minas e Energia**, p. 01-64, 2018. Disponível em <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-312/NT-EPE\\_17-2018\\_Biomassa-Lenhosa-Residual\\_2018-10-17.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-312/NT-EPE_17-2018_Biomassa-Lenhosa-Residual_2018-10-17.pdf)>.

FENG, D.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; SUN, S.; MENG, S.; GUO, Y.; HUANG, Y. Effects of K and Ca on reforming of model tar compounds with pyrolysis biochars under H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 422-432, 2016. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.065>>.

FENG, D.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; SUN, S. Roles and fates of K and Ca species on biochar structure during in-situ tar H<sub>2</sub>O reforming over nascent biochar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 21686-21696, 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.096>>.

GAGLIANO, A.; NOCERA, F.; BRUNO, M.; BLANCO, I. Effectiveness of thermodynamic adaptative equilibrium models for modeling the pyrolysis process. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 27, p. 74–82, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seta.2018.03.006>>.

GARCÍA, R.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets. **Fuel**, v. 251, p. 739–753, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.141>>.

HAWKEN, P. **The most comprehensive plan ever proposed to reverse global warming**. Penguin Books, 2017.

HERNÁNDEZ SOLÓRZANO, L. C.; FORERO NÚÑEZ, C. A.; SIERRA-VARGAS, F. E. Biomass Densification: A Review of the Current State-of-the-Art of the Pellet Market and Analysis of New Research Trends. **Tecciencia**, v. 12, n. 23, p. 81–92, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.18180/tecciencia.2017.23.10>>.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. **Brasil**, v. 34, p. 1–8, 2020. Disponível em: < [https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs\\_2019\\_v34\\_informativo.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2019_v34_informativo.pdf) >.

IGALAVITHANA, A. D.; CHOI, S. W.; DISSANAYAKE, P. D.; SHANG, J.; WANG, C-H.; YANG, X.; KIM, S.; TSANG, D. C. W.; LEE, K.B.; OK, Y. S. Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121147>>.

IRENA (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY). Global Renewable Outlook: Energy Transformation 2050. **Abu Dhabi**, 2020. Disponível em < [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Apr/IRENA\\_Global\\_Renewables\\_Outlook\\_2020.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Apr/IRENA_Global_Renewables_Outlook_2020.pdf) >.

KANG, K.; QIU, L.; ZHU, M.; SUN, G.; WANG, Y.; SUN, R. Codensification of Agroforestry Residue with Bio-Oil for Improved Fuel Pellets. **Energy and Fuels**, v. 32, p. 598–606, 2018a. Disponível em < <https://doi.org.ez314.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.energyfuels.7b03482>>.

KANG, K.; ZHU, M.; SUN, G.; QIU, L.; GUO, X.; MEDA, V.; SUN, R. Codensification of *Eucommia ulmoides* Oliver stem with pyrolysis oil and char for solid biofuel: An optimization and characterization study. **Applied Energy**, v. 223, p. 347–357, 2018b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.069>>.

KONRÁD, K.; VIHAROS, Z. J.; NÉMETH, G. Evaluation, ranking and positioning of measurement methods for pellet production. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 124, p. 568–574, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.12.036>>.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. R. Conversion of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> to the fuel gas CO via Boudouard reaction: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 615-632, 2015. Disponível em: < <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.034>>.

LI, X.; WANG, L.; ZHANG, B.; KHAJEH, A.; SHAHBAZI, A.; Iron oxide supported on silicate-1 as a multifunctional material for biomass chemical looping gasification and syngas upgrading. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125943>>.

LIANG, W.; WANG, G.; JIAO, K.; NING, X.; ZHANG, J.; GUO, X.; LI, J.; WANG, C. Conversion mechanism and gasification kinetics of biomass char during hydrothermal carbonization. **Renewable Energy**, v. 173, p. 318-328, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.123>>.

LIU, Y.; PASKEVICIUS, M.; SOFIANOS, M. V.; PARKINSON, G.; WANG, S. A SAX study of the pore structure evolution in biochar during gasification in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>. **Fuel**, v. 292, 2021. < <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120384>>.

LOZANO, F. J.; LOZANO, R. Assessing the potential sustainability benefits of agricultural

residues: Biomass conversion to syngas for energy generation or to chemicals production. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 4162–4169, 2018. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.037>>.

MAGAZINE, B., 2021. 2021 Global Wood Pellet Markets Outlook - Canadian Biomass Magazine. Disponível em: < <https://www.canadianbiomassmagazine.ca/2021-global-wood-pellet-markets-outlook/>>.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2 ed. Piracicaba: Potafos, 1997.

MALLICK, D.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Co-gasification of coal/biomass blends in 50 kWe circulating fluidized bed gasifier. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, p. 99-111, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.04.005>>.

MANERA, C.; PERONDI, D.; BARCELOS, T.; GODINHO, M. CO<sub>2</sub> gasification of elephant grass: Effect of Ni/mayenite catalyst on dry reforming of tar. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105829>>.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília, 2017. Disponível em: <[https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/manual-de-metodos\\_2017\\_isbn-978-85-7991-109-5.pdf](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/manual-de-metodos_2017_isbn-978-85-7991-109-5.pdf)>.

MEHRPOOYA, M.; KHALILI, M.; SHARIFZADEH, M. M. M. Model development and energy and exergy analysis of the biomass gasification process (Based on the various biomass sources). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 869–887, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.076>>.

MIKKIL, M. A survey analysis of the wood pellet industry in Finland: Future perspectives. **Energy**, v. 118, p. 692–704, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.10.102>>.

MOSTAFA, M. E.; HU, S.; WANG, Y.; SU, S.; HU, X.; ELSAYED, S. A.; XIANG, J. The significance of pelletization operating conditions: Na analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, p. 332-348, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.053>>.

NOBRE, C.; LONGO, A.; VILARINHO, C.; GONÇALVES, M. Gasification of pellets produced from blends of biomass wastes and refuse derived fuel chars. **Renewable Energy**, v. 154, p. 1294-1303, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.077>>.

NUNES, L.J.R.; MATIAS, J.C.O.; CATALÃO, J.P.S. Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. **Applied Energy**, v. 127, p. 135-140, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.042>>.

OKOLIE, J.A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J.A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 2145-2169, 2021. Disponível em: < <http://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>>.

PEDRAZZI, C.; DICK, G.; COLDEBELLA, R.; GENTIL, M.; GIESBRECHT, B. M.; ROSA, R. C. Química da Madeira. 1ª ed. Santa Maria (RS): Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Departamento de Ciências Florestais, 2019. Disponível em: < [https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/370/2021/05/QUIMICA\\_DA\\_MADEIRA\\_19\\_08\\_19\\_final.pdf](https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/370/2021/05/QUIMICA_DA_MADEIRA_19_08_19_final.pdf) >.

PERONDI, D.; BASSANESI, G. R.; MANERA, C.; LAZZARI, L. K.; GODINHO, M.; ZATTERA, A. J.; DOTTO, G. L. From cellulose to graphene-like porous carbon nonosheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 323, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111217>>.

PERONDI, D.; POLETO, P.; RESTELATTO, D.; MANERA, C.; SILVA, J. P.; JUNGES, J.; COLLAZZO, G. C.; DETTMER, A.; GODINHO, M.; VILELA, A. C. F. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 478–488, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.029>>.

PERONDI, D.; RESTELATTO, D.; MANERA, C.; GODINHO, M.; JOSÉ, A.; CEZAR, A.; VILELA, F. The role of CaO and its influence on chlorine during the thermochemical conversion of shredder residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 122, p. 58–67, 2019. Disponível em <<http://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.022>>.

PHOUNGLAMCHEIK, A.; WANG, L.; ROMAR, H.; KIENZL, N.; MARKUS, B.; RAMSER, K.; SKREIBERG, Ø.; UMEKI, K. Effects of Pyrolysis Conditions and Feedstocks on the Properties and Gasification Reactivity of Charcoal from Woodchips. **Energy & Fuels**, v. 34, p. 8353-8365, 2020. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00592>>.

PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. October, p. 215–232, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>>.

REN, J.; LIU, Y-L.; ZHAO, X-Y.; CAO, J-P. Biomass thermochemical conversion: A review on tar elimination from biomass catalytic gasification. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, p. 1083-1098, 2020. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.10.003>>.

SADHWANI, N.; ADHIKARI, S.; EDEN, M. R. Biomass gasification using carbon dioxide: effect of temperature, CO<sub>2</sub>/C ratio, and the study of reactions influencing the process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 2883-2891, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04000>>.

SANSANIWAL, K. P.; ROSEN, M. A.; TYAGI, S. K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363-384, 2017. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>>.

SAFARIAN, S.; UNNÞÓRSSON, R.; RICHTER, C. A review of biomass gasification modelling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, p. 378–391, 2019.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.144>>.

SEÇER, A.; KÜÇET, N.; FAKI, E.; HASANOGLU, A. Comparison of co-gasification efficiencies of coal, lignocellulosic biomass and biomass hydrolysate for high yield hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 21269-21278, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>>.

SHEN, Y.; LI, X.; YAO, Z.; CUI, X.; WNAG, C-H. CO<sub>2</sub> gasification of woody biomass: Experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier. **Energy**, v. 170, p. 497-506, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.176>>.

SIDDIQUI, H.; GUPTA, A.; MAHAJANI, S. M. Non-equimolar transient grain model for CO<sub>2</sub>-gasification of single biomass char pellet. **Fuel**, v. 293, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120389>>.

SONG, Y.; LI, Q.; LI, F.; WANG, L.; HU, C.; FENG, J.; LI, W. Pathway of biomass-potassium migration in co-gasification of coal and biomass. **Fuel**, v. 239, p. 365-372, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.023>>.

SUN, Z.; CHEN, Z.; TOAN, S.; SUN, Z. Chemical looping deoxygenated gasification: An implication for eficiente biomass utilization with high-quality syngas modulation and CO<sub>2</sub> reduction. **Energy Conversion and Management**, v. 215, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112913>>.

THE 26TH UN CLIMATE CHANGE CONFERENCE, Glasgow (UK), 2021. Disponível em: <<https://ukcop26.org/>>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>.

TONG, W.; LIU, Q.; YANG, C.; CAI, Z.; WU, H.; REN, S. Effect of pore structure on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass chars under high-temperature pyrolysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, p. 962-976, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.08.007>>.

TRUBETSKAIA, A.; BUDARIN, V.; ARSHADI, M.; MAGALHÃES, D.; KAZANÇ, F.; HUNT, A. J. Supercritical extraction of biomass as na effective pretreatment step for the char yeld control in pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 170, p. 107-117, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.116>>.

WANG, S., SONG, T., YIN, S., HARTAGE, E-U., DYMALA, L., SHEN, L., HEINRICH, S., WERTHER, J. Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidized bed. **Fuel**, v. 270, 2020a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117464>>.

WANG, Z., BURRA, K. G., LEI, T., GUPTA, A. K. Co-gasification characteristics of waste tire and pine bark mixtures in CO<sub>2</sub> atmosphere. **Fuel**, v. 257, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116025>>.

WANG, Z.; BURRA, K. G.; ZHANG, M.; LI, X.; HE, X.; LEI, T.; GUPTA, A. K. Syngas evolution and energy efficiency in CO<sub>2</sub>-assisted gasification of pine bark. **Applied Energy**, v. 269, 2020b. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114996>>.

XIA C.; CAI L.; ZHANG H.; ZUO L.; SHI S.Q.; LAM S.S. A review on the modeling and validation of biomass pyrolysis with a focus on product yield and composition. **Biofuel Research Journal**, v. 29, p. 1296-1315, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.18331/brj2021.8.1.2>>.

YOGALAKSHMI, K. N.; POORNIMA DEVI, T.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; YUKESH KANNAH, R.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, S.; KUMARF, G.; RAJESH BANU, J. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>>.

YUAN, R.; YU, S.; SHEN, Y. Pyrolysis and combustion kinetics of lignocellulosic biomass pellets with calcium-rich wastes from agro-forestry residues. **Waste Management**, v. 87, p. 86–96, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.009>>.

YURONG, L.; PASKEVIVIUS, M.; SOFIANOS, M.; PARKINSON, G.; WANG, S.; LI, C. A SAXS study of the pore structure evolution in biochar during gasification in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>. **Fuel**, v. 292, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120384>>.

ZHANG, J., REN, M., LI, X., GE, Y., GAO, F., CHEN, H., HAO, Q., MA, X. Syngas production by integrating CO<sub>2</sub> partial gasification of pine sawdust and methane pyrolysis over the gasification residue. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 19742 – 19754, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.014>>.

ZHANG, T.; QIU, L.; WANG, Y.; ZHANG, C.; KANG, K. Comparison of Bio-Oil and Waste Cooking Oil as Binders during the Codensification of Biomass : Analysis of the Pellet Quality. **Bioenergy Research**, v. 12, p. 558-569, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12155-019-09983-8>>.

ZHANG, Y.; WAN, L.; GUAN, J.; XIONG, Q.; ZHANG, S.; JIN, X. A Review on Biomass Gasification: Effect of Main Parameters on Char Generation and Reaction. **Energy & Fuels**, v. 34, p. 13438-13455, 2020. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02900>>.

ZRIBI, M.; LAJILI, M.; ESCUDERO-SANZ, F. J. Hydrogen enriched syngas production via gasification of biofuels pellets/powders blended from olive mil solid wastes and pine sawdust under diferente water steam/nitrogen atmospheres. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 11280-11288, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.021>>.