

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

CHRISTIAN MANERA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR Ni/MAIENITA PARA O
CRAQUEAMENTO DO ALCATRÃO PRODUZIDO NO PROCESSO DE
GASEIFICAÇÃO DE CAPIM ELEFANTE

Caxias do Sul, 2019

CHRISTIAN MANERA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR Ni/MAIENITA PARA O
CRAQUEAMENTO DO ALCATRÃO PRODUZIDO NO PROCESSO DE
GASEIFICAÇÃO DE CAPIM ELEFANTE**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias.

Orientador: Dr. Marcelo Godinho

Coorientador: Dr. Thiago Barcellos da Silva

Caxias do Sul, 2019

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

M274s Manera, Christian

Síntese e avaliação do catalisador Ni/maienita para o craqueamento do alcatrão produzido no processo de gaseificação de capim elefante / Christian Manera. – 2019.

104 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2019.

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Thiago Barcellos da Silva.

1. Gás como combustível. 2. Catalisadores. 3. Dióxido de carbono. 4. Combustíveis fósseis. 5. Capim-elefante. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Silva, Thiago Barcellos da, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 621.6.028

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

**Síntese e avaliação do catalisador Ni/maienita para o craqueamento do alcatrão
produzido no processo de gaseificação de capim elefante**

Christian Manera

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais

Caxias do Sul, 14 de fevereiro de 2019

Orientadores:

Prof. Dr. Marcelo Godinho
Orientador
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva
Coorientador
Universidade de Caxias do Sul

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profª Drª Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sérgio Manera e Nelí Maria Artuso Manera, expresso minha gratidão por todo suporte para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Agradeço por acreditarem em mim, pelo apoio incondicional, incentivo, atenção, compreensão, cuidado e apoio financeiro. Serei eternamente grato por tudo.

À minha namorada, Angélica Ferreira Lemos, por todo amor, compreensão e pela forma carinhosa com a qual me deu força e coragem para enfrentar os desafios ao longo do meu mestrado.

Ao professor Dr. Marcelo Godinho, pela orientação e dedicação durante a realização deste trabalho e de minha formação. Agradeço pelo apoio incondicional nas etapas difíceis deste trabalho. Agradeço também a confiança em mim depositada e as inúmeras oportunidades de aprendizado. Sempre o terei como um modelo de coragem e persistência.

Ao professor Dr. Thiago Barcellos da Silva por todo auxílio, contribuição e ideias que enriqueceram o trabalho.

Ao professor Dr. Márcio Ronaldo Faria Soares, pela disponibilidade e auxílio com os experimentos realizados no moinho de bolas planetário de alta energia.

À Daniele Perondi, por sua contribuição indispensável na realização de experimentos, pelo auxílio na resolução de problemas técnicos e pela amizade.

À Janaína Junges, por ceder as amostras de capim elefante utilizadas nos experimentos.

Ao pessoal do Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) pela troca de experiências e pela ótima convivência e amizade.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida, sem a qual não seria possível executar esse trabalho.

*“and a new day will dawn for those
who stand long”*

(Led Zeppelin)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos principais tipos de gaseificadores a) gaseificador de leito fixo contracorrente b) gaseificador de leito fixo concorrente c) gaseificador de leito fluidizado e d) gaseificador de leito arrastado (FLEDGED, 2019)	23
Figura 2. Composição típica do alcatrão produzido na gaseificação de biomassa (SHEN; YOSHIKAWA, 2013)	30
Figura 3. Formação do alcatrão em várias temperaturas (LIU et al., 2017)	31
Figura 4. Diferença na disposição de catalisadores a) primários e b) secundários no processo de gaseificação (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003)	32
Figura 5. Curvas de equilíbrio da decomposição do CaCO_3 e MgCO_3 (SIMELL; LEPPÄLAHTI; KURKELA, 1995)	36
Figura 6. Esquema da estrutura da maienita (HAYASHI et al., 2002)	40
Figura 7. Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - CaO (SALOMÃO et al., 2016)	41
Figura 8. Fluxograma da preparação do capim elefante para os experimentos de gaseificação	43
Figura 9. Fluxograma das etapas de produção do catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	45
Figura 10. Sistema utilizado para redução do Ni do catalisador	49
Figura 11. Disposição do catalisador $\text{NiO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ no reator para o processo de redução	50
Figura 12. Sistema de gaseificação	52
Figura 13. Difratomogramas das amostras de maienita produzidas a partir de diferentes métodos	57
Figura 14. Efeito da temperatura de calcinação e tempo de ultrassom no padrão de DRX da maienita	59
Figura 15. Difrátograma da mistura de hidróxido de cálcio e alumínio após aplicação de ultrassom	61
Figura 16. Diagrama de Pareto para as variáveis de resposta a) área superficial b) diâmetro médio de poro e c) volume total de poros	62
Figura 17. Variação da a) área superficial b) diâmetro médio de poro e c) volume total de poros em função da temperatura de calcinação	63
Figura 18. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 5000× (esquerda) e 20000× (direita) para as amostras a) U10/900 b) U10/1050 e c) U10/1200	64
Figura 19. Difrátograma do catalisador $\text{NiO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ produzido com (USI) e sem (CHI) aplicação de ultrassom	66

Figura 20. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 5000× (esquerda) e 20000× (direita) para as amostras produzidas a) sem ultrassom (CHI) e b) com ultrassom (USI).....	67
Figura 21. Mapa de distribuição do elemento Ni por EDS sobre micrografia FEG-MEV para as amostras a) CHI e b) USI	68
Figura 22. Perfis de redução a temperatura programada com H ₂ das amostras produzidas com ultrassom (USI) e sem ultrassom (CHI); a curva CHI - N ₂ representa uma análise conduzida apenas com N ₂	69
Figura 23. Análise de DRX do catalisador reduzido Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (Ni/C12A7) em comparação as amostras USI e U10/1200	71
Figura 24. a) isoterma de adsorção de N ₂ e b) distribuição dos tamanhos dos poros pelo método BJH do catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	72
Figura 25. Imagem de FEG-MEV com aumento de 20000× do catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ ...	73
Figura 26. Mapa de distribuição dos elementos por EDS para o catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ ..	74
Figura 27. Perfil de temperatura (taxa de aquecimento) do reator na gaseificação	75
Figura 28. Volume total de gás produzido nos experimentos de gaseificação.....	76
Figura 29. Vazão média de gás produzido nos intervalos de tempo analisados.....	77
Figura 30. Produção de H ₂ , CO, CH ₄ e C _x H _y nas diferentes condições estudadas.....	78
Figura 31. Taxa de produção média dos gases a) H ₂ b) CO e c) CH ₄	81
Figura 32. Poder calorífico e eficiência de gás frio (CGE) das diferentes condições experimentais estudadas	82
Figura 33. Aspecto da solução contida nos borbulhadores após os experimentos de gaseificação.....	83
Figura 34. Rendimento e concentração de alcatrão gravimétrico nos experimentos de gaseificação.....	84
Figura 35. Aspecto da alumina e do catalisador a) antes e b) após ensaio de gaseificação	84
Figura 36. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 10000× da alumina utilizada como leito de guarda a) antes b) depois do ensaio de gaseificação.....	85
Figura 37. Curvas de TGA e DTG para a alumina utilizada como leito de guarda	86
Figura 38. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 5000× (esquerda) e 20000× (direita) de duas partículas diferentes do catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ . As setas amarelas indicam a deposição de carbono no catalisador.....	87
Figura 39. Curvas de TGA e DTG para o catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ utilizado no experimento de gaseificação.....	88
Figura 40. Isoterma de adsorção de N ₂ no catalisador antes e após a gaseificação.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poder calorífico inferior do gás combustível produzido com diferentes agentes gaseificantes (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM, 2011).....	26
Tabela 2. Valores de GHSV utilizados para craqueamento catalítico com catalisadores suportados em maienita	34
Tabela 3. Matriz do planejamento experimental para produção de maienita	47
Tabela 4. Condições experimentais estudadas na gaseificação com CO ₂	53
Tabela 5. Análises de caracterização do capim elefante	55
Tabela 6. Propriedades texturais da maienita produzida a partir de diferentes métodos.....	58
Tabela 7. Tamanho dos cristalitos de NiO e área superficial do catalisador NiO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ produzido com (USI) e sem (CHI) aplicação de ultrassom.....	66
Tabela 8. Propriedades físicas do catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ em comparação a catalisadores similares.....	73
Tabela 9. Concentração dos elementos por EDS no catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	75
Tabela 10. Propriedades físicas do catalisador Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ antes e após o experimento de gaseificação.....	89
Tabela 11. Matriz do planejamento experimental para produção de maienita com ultrassom com os resultados da análise de área superficial específica	104

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Reações típicas do processo de gaseificação (BASU, 2010; GUERRERO et al., 2005).....	20
Quadro 2. Vantagens e desvantagens na utilização de diferentes agentes gaseificantes (WANG et al., 2008).	27

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CBM	maienita produzida pelo método de mistura de sólidos em moinho de bolas convencional
CGE	eficiência do gás frio (do inglês, <i>cold gas efficiency</i>)
CHI	óxido de níquel (II) suportado em maienita sem aplicação de ultrassom
COD	banco de dados abertos de cristalografia (do inglês, <i>Crystallography Open Database</i>)
C1	conjunto de experimentos de gaseificação realizados apenas com o reator de gaseificação
C2	conjunto de experimentos de gaseificação realizados com reator de gaseificação e reator 2 vazio (craqueamento térmico)
C3	conjunto de experimentos de gaseificação realizados com reator de gaseificação e reator 2 contendo maienita (craqueamento catalítico)
C12A7	maienita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)
DOE	planejamento de experimentos (do inglês, <i>design of experiments</i>)
DRX	difração de raios X
DTG	termogravimetria derivada (do inglês, <i>differential thermogravimetry</i>)
EDS	espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
FEG-MEV	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês, <i>field emission gun scanning electron microscopy</i>)
FID	detector por ionização de chama (do inglês, <i>flame ionization detector</i>)
GEE	gases do efeito estufa
GC/MS	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês, <i>gas chromatography mass spectrometry</i>)
GHSV	velocidade espacial horária gasosa (do inglês, <i>gas hourly space velocity</i>)

HAP	hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HEM400	maienita produzida pelo método de mistura de sólidos em moinho de bolas de alta energia a 400 rpm
HEM1000	maienita produzida pelo método de mistura de sólidos em moinho de bolas de alta energia a 1000 rpm
HM	maienita produzida pelo método hidrotérmico
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
LBIOP	Laboratório de Biotecnologia, Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul
LCMIC	Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade de Caxias do Sul
LEBio	Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul
LPOL	Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul
LRAC	Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração da Universidade Estadual de Campinas
PCS	poder calorífico superior
PROCAT	Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
TCD	detector por condutividade térmica (do inglês, <i>thermal conductivity detector</i>)
TGA	análise termogravimétrica (do inglês, <i>thermogravimetric analysis</i>)
TPR	redução à temperatura programada (do inglês, <i>temperature programmed reduction</i>)
US	maienita produzida pelo método de mistura de sólidos por ultrassom
USI	óxido de níquel (II) suportado em maienita com aplicação de ultrassom
U10/120	mistura de precursores de maienita produzida com tempo de ultrassom de 10 min e temperatura de secagem de 120 °C

U10/900	maienita produzida com tempo de ultrassom de 10 min e temperatura de calcinação de 900 °C
U10/1050	maienita produzida com tempo de ultrassom de 10 min e temperatura de calcinação de 1050 °C
U10/1200	maienita produzida com tempo de ultrassom de 10 min e temperatura de calcinação de 1200 °C
U30/900	maienita produzida com tempo de ultrassom de 30 min e temperatura de calcinação de 900 °C
U30/1050	maienita produzida com tempo de ultrassom de 30 min e temperatura de calcinação de 1050 °C
U30/1200	maienita produzida com tempo de ultrassom de 30 min e temperatura de calcinação de 1200 °C
U50/900	maienita produzida com tempo de ultrassom de 50 min e temperatura de calcinação de 900 °C
U50/1050	maienita produzida com tempo de ultrassom de 50 min e temperatura de calcinação de 1050 °C
U50/1200	maienita produzida com tempo de ultrassom de 50 min e temperatura de calcinação de 1200 °C
WHSV	velocidade espacial horária mássica (do inglês, <i>weight hourly space velocity</i>)

RESUMO

A crescente demanda energética global e as preocupações com relação à disponibilidade dos combustíveis fósseis estão entre as questões mais discutidas no século XXI. Estas questões incentivam as pesquisas para o desenvolvimento de fontes renováveis de energia como uma alternativa às fontes fósseis. Como energia renovável, fontes biomássicas ganharam maior interesse nos últimos anos devido a preocupações relacionadas ao aquecimento global e a poluição atmosférica. A gaseificação é uma rota atrativa para a conversão de biomassa em um gás combustível, que pode ser utilizado para geração de energia. Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do catalisador Ni/maienita para o craqueamento do alcatrão gerado no processo de gaseificação de capim elefante com CO₂ em um reator tubular de leito fixo. O suporte de maienita foi sintetizado a partir dos hidróxidos de cálcio e alumínio e posteriormente impregnado com níquel (Ni) por meio do método de impregnação úmida. Inicialmente, um estudo preliminar foi conduzido com objetivo de comparar diferentes métodos de produção de maienita. O método de produção com ultrassom foi estudado detalhadamente a partir de um planejamento experimental 2^k, onde as variáveis estudadas foram o tempo de ultrassom (10 - 50 min) e temperatura de calcinação (900 - 1200 °C). A influência da aplicação de ultrassom também foi estudada na impregnação do suporte de maienita com Ni. A atividade do catalisador produzido foi avaliada em experimentos de gaseificação de capim elefante com dióxido de carbono a 900 °C. A gaseificação foi conduzida em um reator tubular de leito fixo e o craqueamento catalítico foi realizado em um segundo reator. Também foram realizados ensaios com o segundo reator vazio, para avaliar o craqueamento térmico na temperatura utilizada. Os resultados obtidos mostraram que a maienita pode ser sintetizada a partir de diversos métodos, sendo o método de mistura com ultrassom o mais promissor, devido ao menor consumo energético e sua elevada seletividade para formação de maienita. No estudo detalhado do método, apenas a temperatura apresentou efeito significativo. Elevadas temperaturas aumentaram o rendimento de formação da maienita e também a sua sinterização, tendo por consequência uma diminuição da sua área superficial. O processamento ultrassônico apresentou um efeito positivo na impregnação com Ni, aumentando a dispersão do metal no suporte. O craqueamento térmico do alcatrão na temperatura de 900 °C proporcionou uma redução do alcatrão gravimétrico para cerca de um terço do valor inicial. Entretanto, um aumento na produção de gás não foi observado. O catalisador Ni/maienita mostrou-se eficiente para o craqueamento do alcatrão formado na gaseificação com CO₂ de capim elefante. Com a utilização do catalisador Ni/maienita foi observada uma redução da concentração de alcatrão de 1,77 para 0,13 g·Nm⁻³, acompanhada por um considerável aumento no rendimento de H₂ e CO de 168 e 71%, respectivamente. Após os testes catalíticos, o catalisador apresentou uma deposição de carbono de 0,7%.

Palavras-chave: gaseificação, dióxido de carbono, catalisador.

ABSTRACT

The growing global energy demand and concerns regarding the availability of fossil fuels are among the most discussed issues in the 21st century. These issues encourage research into the development of renewable energy sources as an alternative to fossil energy sources. As a renewable energy, biomass sources have gained more interest in recent years due to the concerns about global warming and atmospheric pollution. Gasification is an attractive route for the conversion of biomass into a combustible gas, which can be used for power generation. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the Ni/mayenite catalyst for reforming of the tar generated in the CO₂ gasification of elephant grass in a fixed bed tubular reactor. The mayenite support was synthesized from calcium and aluminum hydroxides and subsequently impregnated with nickel (Ni) by the wet impregnation method. Firstly, a preliminary study was conducted with the purpose of comparing different methods for mayenite production. The ultrasound method was studied in detail from a 2^k experimental design, where the variables studied were ultrasound time (10 - 50 min) and calcination temperature (900 - 1200 °C). The influence of the application of ultrasound was also studied in the impregnation of the mayenite support with Ni. The catalyst activity was evaluated in the elephant grass gasification experiments with carbon dioxide at 900 °C. Gasification was carried out in a fixed bed tubular reactor and catalytic cracking was performed in a second reactor. Experiments with the second empty reactor were also carried out to evaluate the thermal cracking at the used temperature. The results showed that the mayenite can be synthesized from several methods, the ultrasound mixing method being the most promising due to the lower energy consumption and its high selectivity for mayenite formation. In the detailed study of the method, only the temperature had a significant effect. High temperatures increased the yield of mayenite and also its sintering, resulting in a decrease of its surface area. Ultrasound treatment had a positive effect on Ni impregnation, increasing the dispersion of the metal in the support. Thermal cracking of the tar at a temperature of 900 °C provided a reduction of the gravimetric tar to about one-third of the initial value. However, an increase in gas production was not observed. The Ni/mayenite catalyst proved to be efficient for reforming of tar from CO₂ gasification of elephant grass. Using the Ni/mayenite catalyst a reduction of the tar concentration from 1.77 to 0.13 g·Nm⁻³ was observed, accompanied by a considerable increase in H₂ and CO yield of 168 and 71%, respectively. After the catalytic tests, the catalyst presented a carbon deposition of 0.7%.

Keywords: gasification, carbon dioxide, catalyst.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	BIOMASSA.....	19
3.2	GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.....	19
3.2.1	Tipos de reatores de gaseificação	22
3.2.1.1	Gaseificador de leito fixo.....	22
3.2.1.1.1	<i>Gaseificador contracorrente</i>	<i>22</i>
3.2.1.1.2	<i>Gaseificador concorrente</i>	<i>24</i>
3.2.1.2	Gaseificador de leito fluidizado.....	24
3.2.1.3	Gaseificador de leito arrastado	25
3.2.2	Agentes de gaseificação	26
3.2.2.1	Gaseificação com dióxido de carbono (CO ₂)	27
3.3	ALCATRÃO.....	30
3.4	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.....	32
3.4.1	Catalisadores minerais	35
3.4.1.1	Rochas calcinadas	35
3.4.1.2	Olivinas.....	36
3.4.2	Catalisadores de metais de transição suportados	37
3.4.2.1	Catalisadores de metais de transição suportados em maienita	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	MATERIAIS.....	43
4.2	MÉTODOS	44
4.2.1	Caracterização do capim elefante	44
4.2.2	Síntese do catalisador	44
4.2.2.1	Ensaio preliminares de produção de maienita.....	44
4.2.2.2	Síntese do suporte de maienita por ultrassom.....	46
4.2.2.3	Síntese do catalisador	47
4.2.2.4	Ativação do catalisador com H ₂	49
4.2.3	Experimentos de gaseificação com CO₂.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAPIM ELEFANTE	55

5.2	ENSAIOS PRELIMINARES DE PRODUÇÃO DE MAIENITA.....	56
5.3	PRODUÇÃO DE MAIENITA POR ULTRASSOM	58
5.4	SÍNTESE DO CATALISADOR	65
5.4.1	Ativação do catalisador NiO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ com H₂	70
5.5	GASEIFICAÇÃO COM CO ₂	75
5.5.1	Gás combustível	75
5.5.2	Alcatrão	82
5.5.3	Caracterização do catalisador utilizado nos experimentos de gaseificação ...	84
6	CONCLUSÕES.....	90
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
	REFERÊNCIAS	92
	APÊNDICE A - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE MAIENITA COM ULTRASSOM.....	104

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acentuado no consumo mundial de energia é um dos maiores desafios da atualidade. De acordo com Bouraoui et al. (2016), 80% da demanda energética global é suprida por fontes fósseis, como petróleo, carvão mineral e gás natural. Esta elevada parcela evidencia a dependência mundial acerca destes recursos e fundamenta o crescente interesse em fontes renováveis de energia. Neste contexto, as fontes biomássicas de energia se destacam como uma fonte de energia renovável e limpa.

Os processos de conversão de biomassa em energia podem ser divididos em termoquímicos (gaseificação, pirólise e liquefação) e biológicos (digestão anaeróbia). A gaseificação é um processo de oxidação parcial da biomassa por um agente gaseificante que tem como produto um gás combustível composto basicamente por CO, H₂, CH₄, CO₂, hidrocarbonetos leves (<C₅) e alcatrão (SADHWANI; ADHIKARI; EDEN, 2016). De acordo com o Conselho de Tecnologias de Gaseificação e Gás de Síntese (*GSTC - Gasification & Syngas Technologies Council*), no ano de 2017 havia 938 gaseificadores em operação e mais 348 em fase de construção. Em sua grande maioria, operando com carvão mineral ou outras fontes fósseis como gás natural e coque de petróleo.

O dióxido de carbono está presente no gás efluente (*flue gas*) de processos de combustão, sendo um dos principais responsáveis pelo aquecimento global e consequentemente as mudanças climáticas. Sendo assim, a utilização do dióxido de carbono como agente gaseificante pode contribuir tanto para a produção de um gás combustível, quanto para a redução da poluição atmosférica (SADHWANI; ADHIKARI; EDEN, 2016). De acordo com Butterman e Castaldi (2009), o CO₂ produzido na geração de energia pode ser reutilizado por meio de sua incorporação no processo de produção de combustíveis.

Em 2015, durante a Conferência das Partes (COP 21), realizada em Paris, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir suas emissões dos gases responsáveis pelo efeito estufa (GEE), principalmente CO₂, em 37% até 2025 e 42% até 2030, com base em dados de 2005. Para isso, o país deve aumentar a participação de energias renováveis, diminuir os desmatamentos e melhorar a produtividade/eficiência de suas indústrias. Neste contexto a gaseificação com CO₂ pode contribuir para produção de energia, e ao mesmo tempo, reduzir a emissão de GEE.

O maior obstáculo enfrentado na geração de energia a partir da gaseificação de biomassa são os problemas relacionados ao alcatrão produzido no processo. A condensação do alcatrão

presente no gás combustível ocasiona uma série de complicações, tais como entupimento de tubulações e problemas operacionais em equipamentos como turbinas e motores de combustão interna (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003). Além disso, a produção do alcatrão representa um desperdício da energia contida na biomassa, o que vai contra a característica sustentável que o processo representa.

Atualmente, duas abordagens são amplamente utilizadas para remoção do alcatrão: absorção de gases e craqueamento catalítico (LONG et al., 2012). O craqueamento catalítico do alcatrão é uma abordagem promissora do ponto de vista econômico, pois aumenta a eficiência energética global do sistema, pela conversão do alcatrão em hidrocarbonetos leves, evitando também a geração de um efluente líquido.

O presente trabalho está sendo conduzido para sintetizar e avaliar a eficiência do catalisador de níquel suportado em maienita (Ni/maienita) no craqueamento do alcatrão produzido na gaseificação de capim elefante com dióxido de carbono.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do catalisador Ni/maienita obtido experimentalmente, para o craqueamento do alcatrão gerado no processo de gaseificação de capim elefante com CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo tem por objetivos específicos:

- a) avaliar diferentes métodos para produção de maienita;
- b) investigar a influência da temperatura de síntese do suporte de maienita na sua composição e propriedades texturais;
- c) estudar o efeito de ultrassom na impregnação do suporte de maienita com níquel;
- d) investigar o craqueamento térmico a baixa temperatura do alcatrão da gaseificação de capim elefante, e;
- e) avaliar o desempenho do catalisador produzido na diminuição da quantidade de alcatrão e aumento do rendimento de H₂ e CO.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos relacionados a este estudo. Inicialmente são introduzidos conceitos relacionados à gaseificação da biomassa, seus aspectos básicos e seus parâmetros mais importantes. Na sequência são relatados os processos de remoção do alcatrão com ênfase no craqueamento catalítico. Em seguida, são abordados alguns tipos de catalisadores e suas principais características. Por fim, são descritos alguns trabalhos sobre o craqueamento catalítico do alcatrão.

3.1 BIOMASSA

A biomassa pode ser definida como um material proveniente direta ou indiretamente de uma espécie viva, como uma planta ou animal, que é renovável em um período curto de tempo, ao contrário dos combustíveis fósseis (BASU, 2010). Como um combustível, a biomassa pode ser considerada como uma mistura de matéria orgânica e, em menor quantidade, matéria inorgânica, incluindo diversas fases sólidas e líquidas com diferentes composições (GUERRERO et al., 2005).

O capim elefante (*Pennisetum purpureum*) é uma gramínea com elevado rendimento em biomassa, alcançando de 25 a 35 toneladas de biomassa seca por hectare anualmente (MOHAMMED et al., 2015), valores próximos a produtividade do *Eucalyptus*, de cerca de 30 toneladas de biomassa seca por hectare por ano (ASSIS, 2012). Esta biomassa é considerada como uma fonte promissora de energia renovável, devido ao seu crescimento rápido, resistência elevada a doenças, além de fácil adaptabilidade e propagação (STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008).

3.2 GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de fontes biomássicas não utilizadas na alimentação humana. Ao contrário dos combustíveis de primeira geração, que utilizam apenas óleos e açúcares de fácil extração, os biocombustíveis de segunda geração utilizam integralmente a biomassa lignocelulósica. Eles podem ser produzidos por meio de via bioquímica ou termoquímica, ambas utilizando fontes como gramíneas perenes, madeira e

resíduos da agroindústria (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM, 2011).

De acordo com Han e Kim (2008), os processos termoquímicos (pirólise/gaseificação/liquefação) são considerados como uma das opções mais promissoras para a utilização de biomassa. Por conseguinte, a gaseificação da biomassa é um dos processos que está recebendo mais atenção entre pesquisadores e investidores (HERNÁNDEZ; ARANDA-ALMANSA; BULA, 2010). O processo de gaseificação converte a biomassa em bioenergia na forma de um gás combustível, que pode ser utilizado para produção de energia em processos de combustão (motores de combustão interna e turbinas a gás) ou para síntese de compostos orgânicos (SHEN et al., 2016). O Quadro 1 apresenta as principais reações envolvidas no processo de gaseificação. Estas reações são fortemente influenciadas pelos parâmetros do processo, sendo os principais a temperatura, pressão, tempo de residência, agente gaseificante e tipo de biomassa (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM, 2011).

Quadro 1. Reações típicas do processo de gaseificação (BASU, 2010; GUERRERO et al., 2005).

Número da reação	Reação	Entalpia da reação a 25 °C (kJ·mol ⁻¹)
1	biomassa → voláteis + <i>char</i>	Moderadamente endotérmica
Reações do carbono		
2	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+172,0
3	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+131,0
4	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74,8
5	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-111,0
Reações de oxidação		
6	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394,0
7	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-284,0
8	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-803,0
9	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-242,0
Reação de deslocamento		
10	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,2
Reações de metanação		
11	$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-247,0
12	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206,0
13	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165,0
Reações de reforma		
14	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+206,0
15	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36,0
16	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+247,0

As principais reações envolvidas no processo são endotérmicas (Equações 2 e 3). Entretanto, as reações do carbono com oxigênio ou hidrogênio (Equações 4, 5 e 6) são exotérmicas (BASU, 2010). O processo termoquímico de gaseificação tem como produto principal um gás combustível ($H_2/CO/CH_4/CO_2$), alcatrão, vapor de água e cinzas. Caso a gaseificação seja conduzida com ar como agente gaseificante, o N_2 estará presente no gás combustível. A gaseificação não-catalítica apresenta rendimentos de alcatrão de até 20% m/m (BASU, 2010), ao passo que a gaseificação catalítica apresenta, em geral, um rendimento de alcatrão próximo a zero (LI; HIRABAYASHI; SUZUKI, 2009b).

Um processo típico de gaseificação pode ser dividido em etapas sequenciais, entretanto não há um limite definido entre elas, e frequentemente os diferentes estágios se sobrepõem (BASU, 2010; CHEN; ZHANG, 2015; GUERRERO et al., 2005). Estes diferentes estágios são:

- a) aquecimento e secagem: a biomassa alimentada no gaseificador é aquecida ao passo que o teor de umidade do material é reduzido. Acima de 100 °C a água de constituição é removida do material de forma irreversível;
- b) pirólise e desvolatilização: este processo ocorre entre 150 e 400 °C e envolve a decomposição térmica da biomassa em um sólido carbonoso (*char*) e vapores (condensáveis e não condensáveis), sem importantes reações entre os compostos formados e o agente gaseificante;
- c) oxidação ou combustão parcial: nesta etapa parte dos vapores e do *char* produzidos na etapa de pirólise é oxidada pelo agente gaseificante (normalmente ar) produzindo gases não condensáveis ($CO/CO_2/H_2O$). Esta etapa é responsável pela produção da energia consumida nas demais etapas, e;
- d) gaseificação: etapa na qual o *char* e os demais hidrocarbonetos presentes no reator reagem com o agente gaseificante para a formação de gases de baixa massa molar ($CO/CH_4/H_2$).

O projeto de uma planta de gaseificação inclui o reator de gaseificação, bem como equipamentos auxiliares. Um projeto típico inclui os seguintes sistemas: sistema de manipulação e alimentação de biomassa, sistema de limpeza de gás e sistema de remoção de cinzas (BASU, 2010). No gaseificador um agente gaseificante entra em contato com o combustível sólido, sob temperatura e pressão controladas, e o material alimentado é convertido em gás combustível e cinzas, a partir da série de reações químicas apresentadas. Para realizar o processo de gaseificação, diferentes tipos de gaseificadores podem ser usados, cada um com suas vantagens e desafios. Os gaseificadores são classificados principalmente com base em seu

modo de contato gás-sólido e agente de gaseificação (SÁNCHEZ, 2010).

3.2.1 Tipos de reatores de gaseificação

Os gaseificadores podem ser classificados em três tipos principais, de acordo com o modo de contato gás-sólido. São eles: leito fixo, leito fluidizado e leito arrastado (BALAT et al., 2009; RUIZ et al., 2013).

3.2.1.1 Gaseificador de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo, ou gaseificadores de leito móvel, são os mais antigos (DE et al., 2018) e também os mais utilizados para a gaseificação de biomassa (BALAT et al., 2009). Existem dois tipos principais de gaseificadores de leito fixo que são o gaseificador contracorrente (*updraft*) e gaseificador concorrente (*downdraft*) (ASADULLAH, 2014). Esses nomes são dados com base nas direções dos fluxos do combustível e do agente oxidante no interior do gaseificador.

3.2.1.1.1 Gaseificador contracorrente

Neste tipo de reator o agente de gaseificação se desloca para cima enquanto o combustível sólido se move para baixo, e assim o gás e os sólidos estão em fluxo contracorrente. As cinzas são removidas no fundo do reator e o gás produzido é retirado pelo topo, conforme apresentado pela Figura 1a. A configuração contracorrente é mais versátil, podendo operar com biomassas contendo teores de cinzas de até 25% m/m e umidade de até 60% m/m (BASU, 2010). O material alimentado neste tipo de gaseificador deve apresentar resistência mecânica suficiente para formação de um leito poroso que permita o escoamento do gás em fluxo ascendente (DE et al., 2018).

Como os produtos da pirólise passam por uma zona de secagem a baixa temperatura, mas não através da zona de oxidação de alta temperatura, a temperatura do gás de saída é relativamente baixa. Como consequência, elevados teores de alcatrão de cerca de 50 g·Nm⁻³ são obtidos (BASU, 2010). Sendo assim, o gás produzido por este tipo de reator é mais adequado para queima direta, onde o gás é queimado em um forno ou caldeira sem necessidade de limpeza ou resfriamento. Apesar da baixa qualidade do gás, a eficiência térmica do reator

contracorrente é alta, devido a transferência de calor eficiente proporcionada pelo fluxo contracorrente.

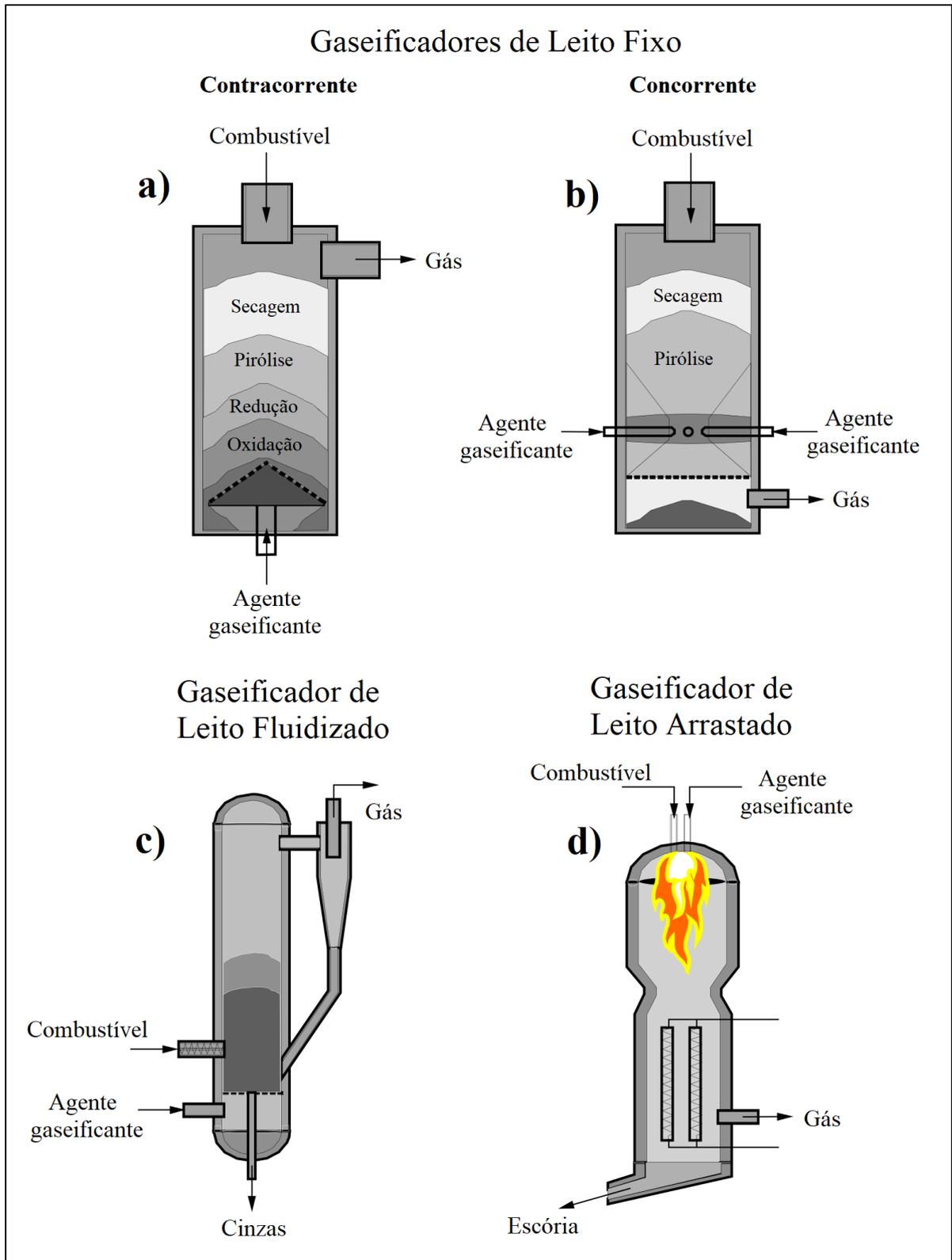


Figura 1. Representação esquemática dos principais tipos de gaseificadores a) gaseificador de leito fixo contracorrente b) gaseificador de leito fixo concorrente c) gaseificador de leito fluidizado e d) gaseificador de leito arrastado (FLEDGED, 2019)

3.2.1.1.2 Gaseificador concorrente

Um gaseificador concorrente é um reator onde o ar entra no gaseificador a uma altura intermediária, conforme apresentado na Figura 1b. O gás produzido flui em sentido descendente e sai do reator pelo fundo, concomitantemente com as de cinzas quentes (BALAT et al., 2009). O gaseificador é chamado de gaseificador concorrente porque combustível sólido e o gás movem-se na mesma direção no interior do reator.

Esta configuração de gaseificador foi projetada para que o alcatrão produzido na zona de pirólise seja direcionado para zona de oxidação, onde é convertido a compostos mais leves e gás. Desta forma, o gás produzido neste tipo de gaseificador apresenta valores inferiores de alcatrão (abaixo de $3 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$) quando comparado ao gaseificador contracorrente (BASU, 2010; RUIZ et al., 2013).

O funcionamento adequado do gaseificador concorrente depende de dois requisitos importantes: a temperatura da zona de oxidação deve ser elevada (geralmente em torno de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) e a distribuição do agente de gaseificação na garganta, onde ocorre a oxidação de sólidos e vapores gerados na zona de pirólise, deve ser homogênea (ASADULLAH, 2014). Além disso, de acordo com Basu (2010), o teor de cinzas da biomassa deve ser inferior a 6% m/m para evitar problemas de aglomeração e entupimento na garganta do reator.

3.2.1.2 Gaseificador de leito fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado são constituídos por um recipiente vertical contendo um material inerte, como a areia, suportado por uma placa distribuidora. O agente gaseificante é inserido pelo fundo do reator, atravessando a placa distribuidora em sentido ascendente, em uma velocidade suficiente para fluidizar os sólidos do leito. Os gaseificadores de leito fluidizado foram desenvolvidos após os gaseificadores de leito fixo e proporcionam elevadas taxas de reação devido a mistura vigorosa e contato íntimo entre os gases e as partículas sólidas (WARNECKE, 2000).

Este tipo de gaseificador opera em temperaturas na faixa de 760 a $1040 \text{ }^\circ\text{C}$, dependendo da reatividade do carvão alimentado e temperatura de sinterização das cinzas. Desta forma, este tipo de gaseificador não é apropriado para gaseificação de carvão mineral, que requer temperaturas mais elevadas devido a sua baixa reatividade (BALAT et al., 2009). A concentração média de alcatrão no gás produzido por reatores de leito fluidizado é intermediária

aos gaseificadores concorrentes e contracorrentes, com valores médios de cerca de $10 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Existem dois tipos principais de gaseificadores de leito fluidizado: borbulhante e circulante (BASU, 2010).

Os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (GLFB) são compostos pelo leito, que contém o material inerte em estado fluidizado, e outra região de maior diâmetro localizada logo acima do leito chamada *freeboard*. A região de *freeboard* tem a função de reduzir a velocidade das partículas elutriadas com o gás e devolvê-las ao leito.

Os gaseificadores de leito fluidizado circulante (GLFC) são compostos por um tubo ascendente, chamado *riser*, onde ocorre a gaseificação (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). O material sólido arrastado para fora do *riser* é capturado por um ciclone e devolvido para o leito do reator. A Figura 1c apresenta esquematicamente um reator GLFC. A recirculação do material não convertido para o leito faz com que os reatores GLFC apresentem uma eficiência maior que os reatores GLFB.

A alimentação do gaseificador com o combustível sólido é um ponto fundamental para ambos os tipos de gaseificadores de leito fluidizado. Problemas que causem a interrupção da alimentação da biomassa podem causar uma elevação abrupta da temperatura e consequente colapso do leito (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). Diferentemente aos reatores de leito fixo, em reatores de leito fluidizado não é possível identificar as zonas de secagem, pirólise, redução e oxidação já que as partículas sofrem uma mudança contínua de posição no interior do leito em suspensão (SÁNCHEZ, 2010).

3.2.1.3 Gaseificador de leito arrastado

O gaseificador de leito arrastado, apresentado esquematicamente pela Figura 1d, é um reator de fluxo pistonado (PFR - *plug flow reactor*) onde o combustível sólido e o agente de gaseificação são alimentados no topo e escoam em fluxo concorrente ao longo do gaseificador (RUIZ et al., 2013). O gaseificador de fluxo arrastado é o tipo de gaseificador mais bem-sucedido e utilizado para a gaseificação em larga escala de carvão mineral e coque de petróleo (DE et al., 2018).

Estes gaseificadores operam em temperaturas de cerca de 1200 a 1500 °C, suficiente para fusão das cinzas. Como consequência da elevada temperatura, as taxas de conversão de carbono são elevadas e o gás produzido apresenta uma baixa concentração de alcatrão, resultando em alta eficiência e maior qualidade do gás (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM,

2011). As cinzas fundidas são removidas em estado líquido no fundo do reator (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013).

Apesar de suas vantagens, a adequação da gaseificação por fluxo arrastado para biomassa é complexa devido a questões técnicas. O material alimentado no reator deve apresentar uma granulometria de cerca de 75 μm (série Tyler 200 *mesh*) devido ao baixo tempo de residência do combustível no leito (RUIZ et al., 2013). Neste sentido, o caráter fibroso da biomassa dificulta a moagem e aumenta o consumo de energia para esta operação unitária (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). Além disso, as cinzas fundidas de biomassa são mais agressivas quando comparadas as cinzas de carvão mineral, o que reduz consideravelmente a vida do revestimento refratário do gaseificador (BASU, 2010).

3.2.2 Agentes de gaseificação

Um dos parâmetros que possui maior influência no rendimento e composição das frações (gás, alcatrão) é o agente gaseificante. Dentre os agentes mais utilizados estão o vapor de água, o ar e o oxigênio (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM, 2011). A Tabela 1 apresenta uma faixa típica do poder calorífico do gás combustível produzido na gaseificação de biomassa a partir de diferentes agentes gaseificantes.

De acordo com Pinto et al. (2016), o ar apresenta a maior viabilidade econômica quando comparado aos demais agentes gaseificantes. Entretanto, a gaseificação com ar tem como produto um gás combustível de menor poder calorífico, tendo em vista à diluição dos gases combustíveis produzidos pela presença de N_2 .

Tabela 1. Poder calorífico inferior do gás combustível produzido com diferentes agentes gaseificantes (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM, 2011)

Agente gaseificante	Poder calorífico inferior ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
Ar	4 - 7
Oxigênio	10 - 18
Vapor de água	10 - 16

A escolha por um tipo específico de agente gaseificante é embasada principalmente na composição do gás combustível requerida para o processo subsequente e na viabilidade econômica do processo global (GÜELL; SANDQUIST; SØRUM, 2011). O Quadro 2 apresenta as principais vantagens e desvantagens na utilização de diferentes agentes gaseificantes. A

gaseificação com vapor de água tem como produto um gás combustível de elevado poder calorífico, rico em hidrogênio (H_2). No entanto, devido à reação gás-água (Equação 3) ser endotérmica, há a necessidade do fornecimento contínuo de energia para o reator, além da energia necessária para a produção do vapor de água (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003).

Quadro 2. Vantagens e desvantagens na utilização de diferentes agentes gaseificantes (WANG et al., 2008)

Agente Gaseificante	Vantagens	Desvantagens
Ar	A combustão parcial fornece a energia necessária para as reações endotérmicas Quantidade moderada de formação de alcatrão e <i>char</i>	Gás combustível com baixo poder calorífico Elevadas quantidades de N_2 no gás
Vapor de água	Gás combustível com elevado poder calorífico Elevada concentração de H_2 no gás	Requer fornecimento de energia externa Necessidade de reforma catalítica do alcatrão
Dióxido de carbono	Gás combustível com elevado poder calorífico Elevadas concentrações de CO no gás	Requer fornecimento de energia externa Necessidade de reforma catalítica do alcatrão

3.2.2.1 Gaseificação com dióxido de carbono (CO_2)

A utilização do CO_2 como agente gaseificante fornece uma alternativa segura e de longo prazo para mitigar a acumulação de CO_2 na atmosfera, bem como permite a produção de combustíveis sustentáveis (LAHIJANI et al., 2015). De acordo com Pohořelý et al. (2014), a utilização do CO_2 como agente gaseificante deve ser considerada devido a duas razões principais:

- o CO_2 proveniente dos recentes avanços nas tecnologias de captura em gases exaustos de combustão pode ser tornar um problema, e sua utilização é preferível a sua disposição, e;
- o gás produzido na oxidação do gás produzido na gaseificação, composto principalmente por CO_2 a uma temperatura de cerca de $500\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser reciclado para o gaseificador aumentando a eficiência global do processo.

A maior desvantagem relacionada à gaseificação com dióxido de carbono é a

necessidade do fornecimento contínuo de calor para manter a temperatura de gaseificação, uma vez que esta energia não é fornecida pelas reações de oxidação parcial, como no caso do ar ou oxigênio (SADHWANI; ADHIKARI; EDEN, 2016).

A reação de Boudouard (Equação 2) é a reação mais importante no processo de gaseificação com CO₂. Devido à entalpia positiva (172 kJ·mol⁻¹ a 25 °C), o equilíbrio da reação é deslocado para a formação de CO apenas em temperaturas elevadas, acima de 700 °C. Em virtude da natureza endotérmica da reação de gaseificação com CO₂, este pode ainda ser utilizado como um agente moderador na gaseificação com ar, consumindo parte da energia gerada nas reações exotérmicas e fornecendo oxigênio adicional ao processo, contribuindo para o aumento da conversão da matéria carbonosa em gases (POHOŘELÝ et al., 2014). De acordo com Lahijani et al. (2015), a maior parte dos estudos de gaseificação com dióxido de carbono foram realizados em analisadores termogravimétricos.

Huo et al. (2014) estudaram a gaseificação com CO₂ em termobalança de *chars* produzidos a partir de 2 tipos de biomassa (palha de arroz e serragem de madeira), 3 tipos de carvão mineral (linhito, hulha e antracito) e coque de petróleo. A pirólise para produção dos *chars* foi conduzida com taxa de aquecimento de 25 °C·min⁻¹, temperatura de 850 °C e isoterma de 30 min. A seguinte ordem decrescente de reatividade foi obtida para os *chars*: serragem > palha de arroz > linhito > carvão betuminoso > antracito > coque de petróleo. Os autores observaram que a reatividade está inversamente relacionada a cristalinidade dos *chars*. Desta forma, os autores concluíram que a avaliação da cristalinidade dos *chars* é um fator importante para avaliação da reatividade de diferentes *chars* com CO₂.

Bouraoui et al. (2016) investigaram a influência de K e Si na gaseificação de *char* de madeira com CO₂ em uma balança termogravimétrica. As amostras de *char* foram preparadas em um forno tubular com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ até a temperatura de 800 °C e mantidas nesta temperatura por 1 h. Após a pirólise, as amostras foram impregnadas com KNO₃ ou SiO₂ em diferentes razões mássicas. Os autores não observaram diferenças na reatividade das amostras de *char* em baixas conversões (X < 60%). Para conversões acima de 60%, os autores observaram uma diminuição da taxa de reação das amostras com menos de 0,4% m/m de K, devido ao colapso dos poros e diminuição da área superficial. Já amostras com mais de 0,4% m/m de K apresentaram um aumento contínuo na taxa de reação até 95% de conversão, confirmando o efeito catalítico do potássio. Quanto ao silício, concentrações acima de 0,35% m/m causaram uma diminuição da taxa de reação para conversões acima de 60%. Segundo os autores, o efeito negativo do K na taxa de reação é causado pela encapsulação do K pelo Si. Os autores concluíram que os teores de K e Si são importantes para estimar a taxa de

reação de chars na gaseificação com CO₂.

Estudos da gaseificação de biomassas com CO₂ em escalas laboratorial ou piloto são raros na literatura. Garcia et al. (2001) estudaram a gaseificação de serragem de pinus com CO₂ em um reator de leito fluidizado de escala laboratorial na temperatura de 700 °C. N₂ foi utilizado como agente fluidizante. O leito do reator foi composto por um catalisador Ni/Al misturado com areia. Os autores observaram um aumento do rendimento de líquidos condensáveis com o aumento da razão CO₂/C. Este aumento foi atribuído a produção de água devido ao sentido inverso da reação de deslocamento gás-água (Equação 10). Os autores observaram que a desativação do catalisador ao longo do tempo provoca um aumento da concentração de CH₄, C_xH_y e CO₂ acompanhado por uma diminuição da concentração de H₂ e CO. Por fim, os autores concluíram que os resultados obtidos para gaseificação com CO₂ podem ser explicados a partir da reação de reforma com CO₂ e reação de deslocamento gás-água.

Sadhwani, Adhikari e Eden (2016) estudaram a gaseificação de madeira de pinus com dióxido de carbono. Inicialmente os autores realizaram um teste de gaseificação preliminar em um reator tubular de leito fixo (800 °C) com o objetivo de comparar as gaseificações com CO₂ e com ar. Neste teste foram observadas maiores concentrações de H₂ e CH₄ para a gaseificação com ar. A gaseificação com CO₂ apresentou menores concentrações de CO (10 - 30% v/v) na etapa inicial do processo, porém apresentou um aumento acentuado durante o teste, e sua concentração variou entre 30 - 50% v/v. As gaseificações com ar e CO₂ resultaram em um poder calorífico do gás (base livre de N₂) e conversão de biomassa de 5,5 e 7,9 MJ·Nm⁻³, e 91,8 e 83,9%, respectivamente. O maior poder calorífico obtido na gaseificação com CO₂ pode ser atribuído a maior produção de CO e hidrocarbonetos, enquanto a menor conversão pode ser atribuída à cinética lenta da reação de Boudouard. Após o teste preliminar os autores estudaram a gaseificação de pinus com CO₂ em um reator de leito fluidizado com N₂ como agente fluidizante, em temperaturas entre 700 e 935 °C e razões CO₂/C na faixa de 0,6 e 1,6 (m/m). O maior valor de poder calorífico superior (base livre de N₂) de 15,8 MJ·Nm⁻³ foi obtido para a condição de 850 °C e razão CO₂/C de 0,6.

Shen et al. (2019) avaliaram a adição de 20% v/v de CO₂ no ar de alimentação de um gaseificador autotérmico de pequena escala. O reator do tipo concorrente (*downdraft*) operou com uma vazão mássica de alimentação de 10,5 kg·h⁻¹ de *pellets* de madeira e razão de equivalência de 0,24. Com a adição de CO₂ os autores observaram uma diminuição da temperatura da zona de redução de 654 para 561 °C e da zona de combustão de 797 para 770 °C, atribuída a incremento de reações endotérmicas, como a reação de Boudouard (Equação 2) e reação de reforma a seco do alcatrão (Equação 18). Apesar da diminuição das temperaturas, um

aumento da eficiência de conversão de carbono de 6% e da eficiência de gás frio de 5,8% foram observadas. Foi verificada uma diminuição da razão H_2/CO no gás de 1,1 para 0,7, devido ao aumento da produção de CO. A adição de CO_2 também proporcionou uma diminuição da emissão de material particulado de 47,1%, em medição realizada na frente do painel de controle do reator.

3.3 ALCATRÃO

A gaseificação de biomassa enfrenta uma série de desafios para se tornar uma tecnologia comercial para geração de energia renovável. O maior dos desafios está relacionado à presença de alcatrão no gás produzido (HERNÁNDEZ; ARANDA-ALMANSA; BULA, 2010; MIN et al., 2011). O alcatrão pode ser considerado, de maneira genérica, como os produtos da gaseificação e pirólise que podem potencialmente condensar nos equipamentos a jusante do reator (BASU, 2010). De acordo com Devi, Ptasiniski e Janssen (2003) o alcatrão é uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, que incluem desde compostos com 1 até 5 anéis aromáticos, além de compostos oxigenados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). A Figura 2 apresenta a composição típica do alcatrão produzido na gaseificação de biomassa.

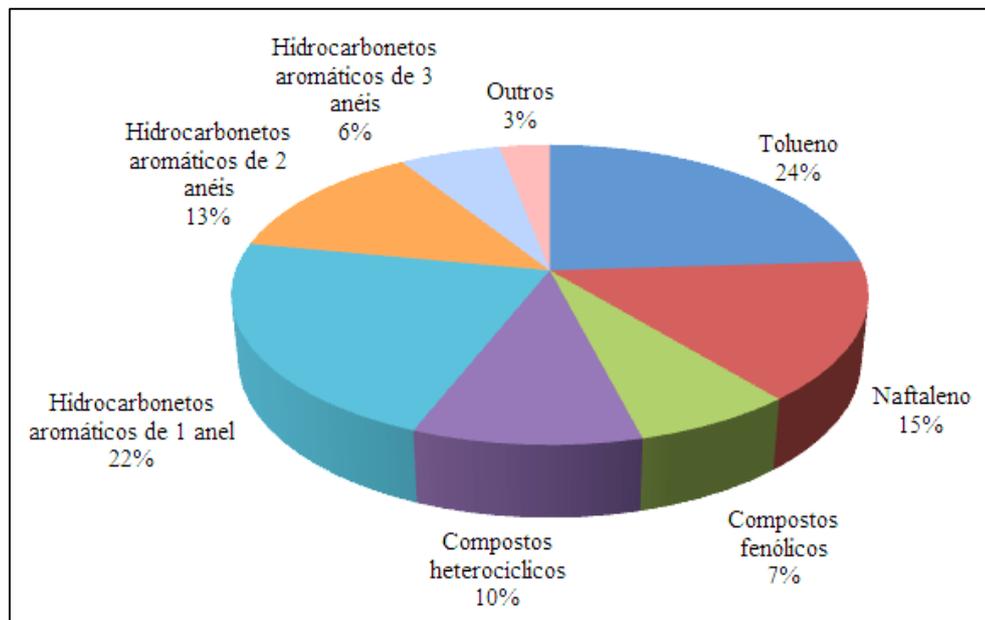


Figura 2. Composição típica do alcatrão produzido na gaseificação de biomassa (SHEN; YOSHIKAWA, 2013)

O processo de maturação do alcatrão, desde o processo de pirólise até a formação de HAPs, está apresentado na Figura 3. A decomposição térmica dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) tem como produto compostos oxigenados de baixa massa

molar, como furfural, levoglucosano e glicolaldeído e compostos fenólicos (LI; SUZUKI, 2009; LIU et al., 2017).

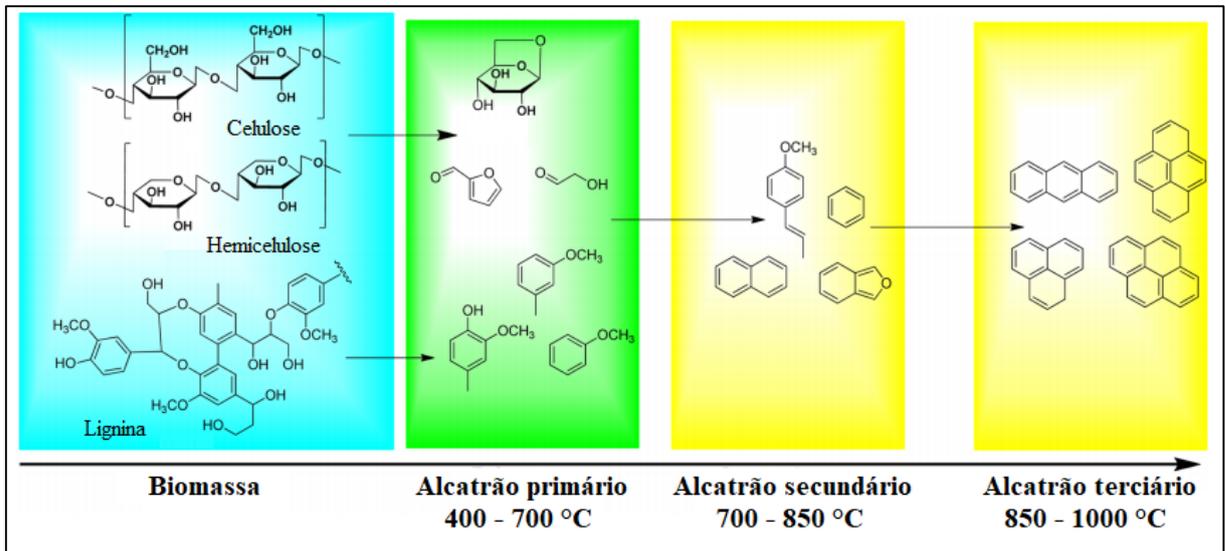


Figura 3. Formação do alcatrão em várias temperaturas (LIU et al., 2017)

Com o aumento da temperatura, os compostos oxigenados são convertidos a compostos mais leves, principalmente alcanos e olefinas e aromáticos (LI; SUZUKI, 2009). Em temperaturas mais elevadas, os processos terciários convertem os compostos para hidrocarbonetos pesados e HAPs (GUAN et al., 2016). De acordo com Yu et al. (2014), a lignina apresenta um rendimento maior de HAPs, formados principalmente a partir de derivados fenólicos.

A presença de alcatrão é indesejável devido aos diversos problemas causados pela condensação e sua polimerização em estruturas mais complexas, que causam entupimento de tubulações e avarias mecânicas em equipamentos como turbinas e motores (DEVI et al., 2005). Além disso, o alcatrão contém uma quantidade significativa de energia que pode ser transferida para o gás combustível na forma de H_2 , CO e hidrocarbonetos leves ($< C_5$) (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004). Segundo Han e Kim (2008), as tecnologias utilizadas na remoção (ou diminuição) da concentração de alcatrão podem ser divididas em diferentes categorias:

- métodos mecânicos: utilização de filtros, ciclones, precipitadores eletrostáticos e lavadores de gases;
- otimização do gaseificador: seleção dos parâmetros ótimos (temperatura, razão de equivalência, pressão, agente gaseificante e tempo de residência) de operação do gaseificador;
- craqueamento catalítico: utilização de catalisadores para o craqueamento do alcatrão;

- d) craqueamento térmico: aquecimento do gás em elevadas temperaturas ($\sim 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$) onde as moléculas de alcatrão são craqueadas para gases leves, e;
- e) reforma a plasma: aplicação de plasma térmico para o craqueamento das moléculas de alcatrão (HAN; KIM, 2008).

3.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O craqueamento catalítico, também chamado de limpeza a quente do gás (*hot gas cleaning*), é responsável pela purificação do gás, devido à remoção dos hidrocarbonetos pesados indesejados, e também pelo ajuste da composição final do produto gasoso (SUTTON; KELLEHER; ROSS, 2001). Os catalisadores utilizados para a remoção de alcatrão podem ser separados em duas categorias: primários e secundários. A Figura 4 ilustra a diferença na disposição de um catalisador primário e secundário no processo de gaseificação.

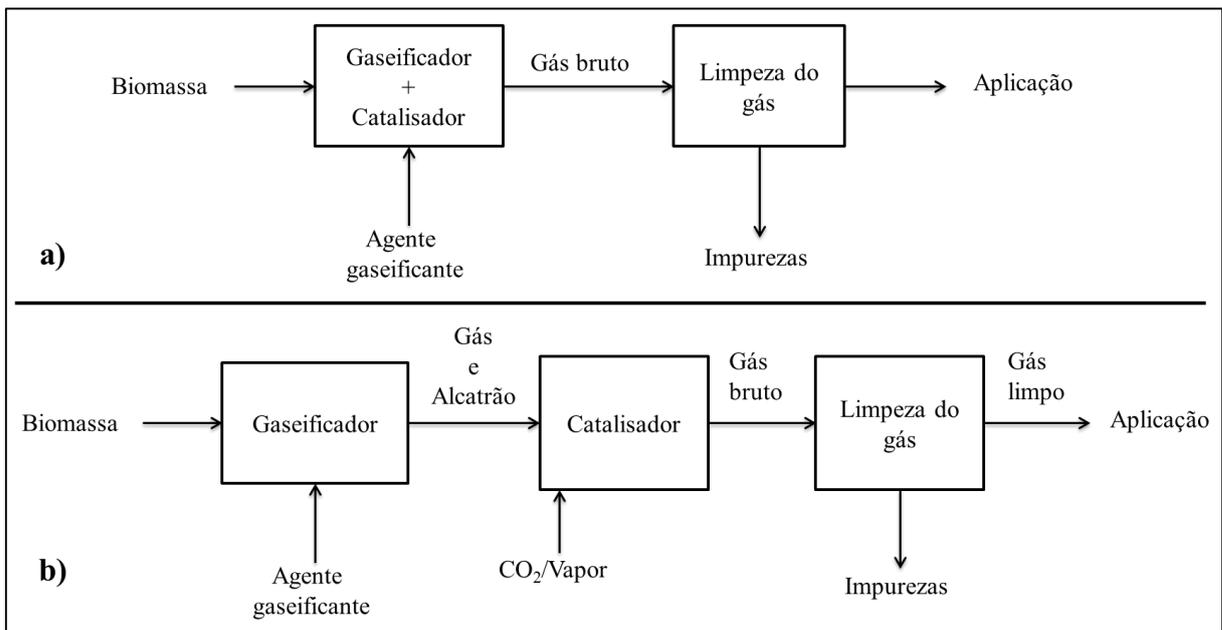


Figura 4. Diferença na disposição de catalisadores a) primários e b) secundários no processo de gaseificação (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003)

Os catalisadores primários são adicionados diretamente à biomassa, por meio de impregnação úmida ou simples mistura (SUTTON; KELLEHER; ROSS, 2001). Os catalisadores secundários são utilizados em reatores localizados a jusante do gaseificador, podendo assim operar em diferentes parâmetros (DAYTON, 2002). A reforma catalítica é realizada de acordo com as Equações 17 e 18 na presença de vapor de água (reforma a vapor) ou dióxido de carbono (reforma a seco). Em alguns casos uma quantidade adicional de vapor

de água (ou dióxido de carbono) pode ser inserida na entrada do leito catalítico.



Além das reações apresentadas, as reações de craqueamento térmico (Equação 19), e de desalquilação a vapor (Equação 20), a seco (Equação 21) e hidrodessalquilação (Equação 22) também participam do processo de craqueamento do alcatrão (LAOSIRIPOJANA et al., 2014; NGUYEN et al., 2016; POHOŘELÝ et al., 2014). De maneira distinta das reações de reforma a seco e a vapor do alcatrão, as reações apresentadas pelas Equações 19 a 22 tem como produto além de gases, um hidrocarboneto de menor massa molar e maior estabilidade térmica (NGUYEN et al., 2016). Um dos exemplos mais comuns de reação de desalquilação em processo de gaseificação é a hidrodessalquilação do tolueno que tem como produto benzeno e metano (SIMELL; LEPPÄLAHTI; KURKELA, 1995). Além disso, a decomposição de compostos pesados expostos a elevadas temperaturas provoca a deposição de carbono sólido, conforme apresentado pela Equação 19, que causa perda da atividade do catalisador e aumento da perda de carga do reator (ARAMOUNI et al., 2018).



De acordo com Sutton, Kelleher e Ross (2001), a seleção de um catalisador é realizada de acordo com algumas características fundamentais:

- a) o catalisador deve ser efetivo na remoção de alcatrão;
- b) o catalisador deve proporcionar uma concentração de gases conveniente para a aplicação desejada;
- c) o catalisador deve apresentar resistência a desativação por deposição de carbono e sinterização;
- d) o catalisador deve ser facilmente regenerado;
- e) o catalisador deve apresentar as propriedades mecânicas requeridas, e;
- f) o catalisador deve apresentar viabilidade econômica (baixo custo).

O tempo de residência é um parâmetro fundamental no projeto de reatores catalíticos. Em reatores de craqueamento catalítico de alcatrão ele é usualmente representado de duas diferentes formas. A velocidade espacial horária mássica (WHSV - *weight hourly space velocity*) ($\text{kg}_{\text{alcatrão}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), que relaciona a vazão mássica de alcatrão $\dot{m}_{\text{alcatrão}}$ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) e a massa de catalisador m_{cat} (kg), calculada a partir da Equação 23. A velocidade espacial horária gasosa (GHSV - *gas hourly space velocity*) (h^{-1}) relaciona a vazão volumétrica da alimentação no leito catalítico Q ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$) e volume ocupado pelo catalisador V_{cat} (L), conforme Equação 24.

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{alcatrão}}}{m_{\text{cat}}} \quad (23)$$

$$\text{GHSV} = \frac{Q}{V_{\text{cat}}} \quad (24)$$

A Tabela 2 apresenta os valores de GHSV utilizados no craqueamento de diferentes compostos com catalisadores a base de maienita. De acordo com Kaisalo et al. (2015), os catalisadores de níquel operam industrialmente com valores de GHSV de cerca de 5.000 h^{-1} .

Tabela 2. Valores de GHSV utilizados para craqueamento catalítico com catalisadores suportados em maienita

Catalisador	Compostos craqueados	GHSV (h^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Referência
Ni/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Alcatrão de biomassa	3.000 - 4.000	700 - 800	Di Carlo et al. (2015)
Ni/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Tolueno, naftaleno e tiofeno	5.000 - 20.000	700 - 800	Savuto et al. (2018)
K/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Etanol	10.000	450 - 700	Dong et al. (2007)
Ni/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Tolueno	6.000	550 - 850	Li, Hirabayashi e Suzuki (2009a)
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Tricloroetileno	6.000	25 - 500	Cucciniello et al. (2017)
Mg/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Ce/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ K/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Bio-óleo de pirólise	10.000	250 - 750	Wang et al. (2007)
Mg/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Bio-óleo de pirólise e nafta	10.000	250 - 850	Pan et al. (2006)

3.4.1 Catalisadores minerais

3.4.1.1 Rochas calcinadas

As rochas calcinadas utilizadas como catalisadores são materiais compostos basicamente por óxidos de metais alcalinos terrosos, principalmente CaO e MgO. Estas rochas são encontradas na natureza na forma de carbonatos de magnésio (MgCO_3) e de cálcio (CaCO_3), e podem ser classificadas em magnesita, calcita e dolomita de acordo com seus teores de MgCO_3 e CaCO_3 (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004). Em sua forma carbonatada $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, as rochas apresentam baixa atividade catalítica devido aos baixos valores de área superficial específica e volume de poros. Torna-se assim necessária a sua calcinação prévia para volatilização do CO_2 (Equações 25 e 26), e conseqüente desenvolvimento de sua estrutura porosa, proporcionando desta forma uma elevada atividade do mesmo para o craqueamento do alcatrão (RUBIERA et al., 1991).



A dolomita apresenta concentração intermediária entre as duas outras classificações, sendo composta, em massa, por cerca de 20% de CaO, 30% de MgO e 45% de CO_2 , além de outras impurezas minerais como SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 (HU et al., 2006). A presença de Fe_2O_3 contribui para a atividade catalítica do material (ORÍO; CORELLA; NARVÁEZ, 1997). De acordo com Delgado, Aznar e Corella (1997), a dolomita apresenta maior atividade quando comparada as outras duas classes. A dolomita é ativa em temperaturas acima de cerca de 800 °C, e pode ser utilizada como catalisador primário ou secundário (HU et al., 2006). As rochas calcinadas podem ainda ser utilizadas como um leito de guarda para proteger catalisadores mais caros e sensíveis à desativação por impurezas como o H_2S (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004).

As principais vantagens na utilização da dolomita como catalisador são o seu baixo custo e sua disponibilidade em elevadas quantidades na natureza (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004). Entretanto, a forma calcinada destas rochas apresenta baixa resistência à erosão, sendo este o principal problema em sua utilização (ABDOULMOUMINE et al., 2015). Além disso, dada à reversibilidade das reações apresentadas pelas Equações 25 e 26, os parâmetros de operação do leito catalítico devem ser controlados para que a forma calcinada e ativa do

material seja mantida. A Figura 5 apresenta o equilíbrio das reações de calcinação dos carbonatos de magnésio e cálcio. O sentido da reação depende da pressão parcial de CO_2 e da temperatura. Elevadas temperaturas e baixas pressões parciais favorecem a calcinação, enquanto baixas temperaturas e altas pressões parciais favorecem a reação inversa (recarbonatação) (CHEN et al., 2009).

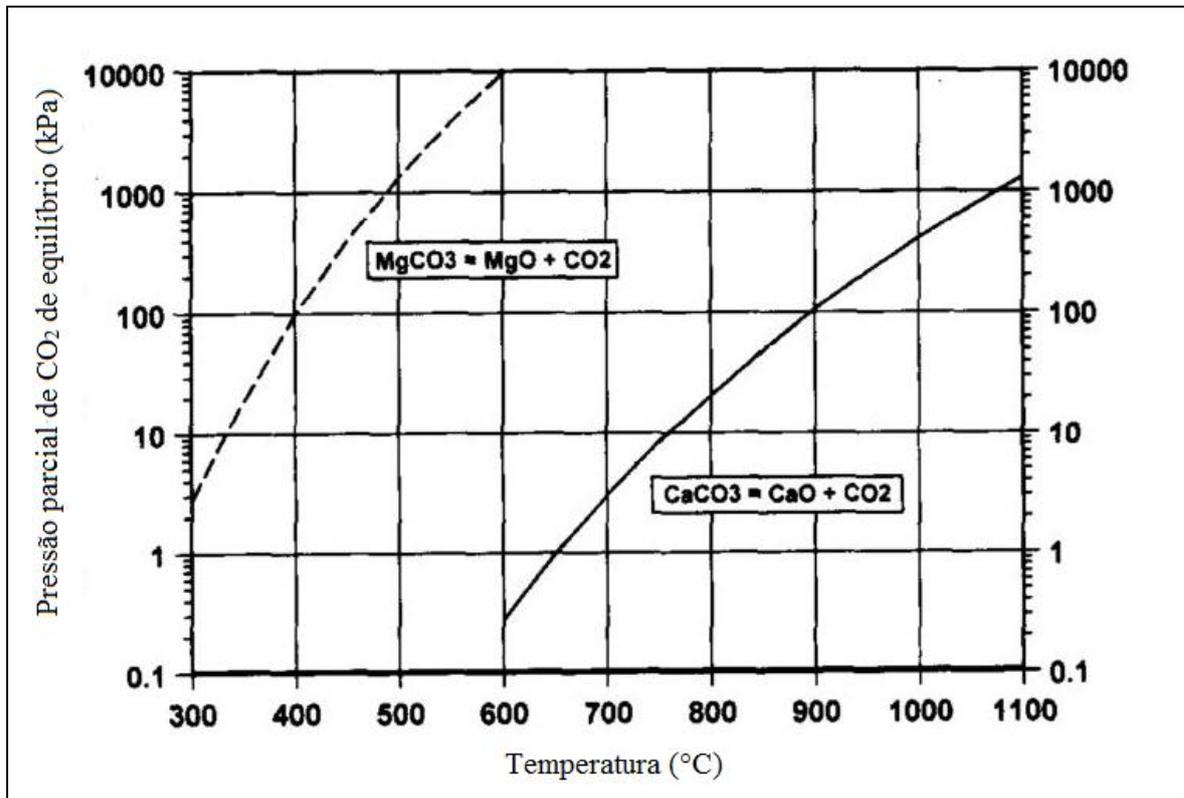


Figura 5. Curvas de equilíbrio da decomposição do CaCO_3 e MgCO_3 (SIMELL; LEPPÄLAHTI; KURKELA, 1995)

Considerando um processo de gaseificação com CO_2 em um reator operando a pressão atmosférica, elevadas pressões parciais de dióxido de carbono podem ser atingidas. De acordo com Simell, Leppälahti e Kurkela (1995), em pressões parciais próximas a de equilíbrio, as rochas calcinadas sofrem uma redução da atividade catalítica, ao passo que em pressões parciais superiores a de equilíbrio as rochas calcinadas são recarbonetadas e perdem quase totalmente a sua atividade.

3.4.1.2 Olivinas

A olivina é um catalisador mineral natural composto principalmente de ferro, silício e magnésio na forma de silicato de ferro Fe_2SiO_4 e silicato de magnésio Mg_2SiO_4

(ABDOULMOUMINE et al., 2015). Sua fórmula química genérica pode ser considerada como $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ (HU et al., 2006). A olivina apresenta menor atividade no craqueamento catalítico de alcatrão quando comparada a dolomita em consequência da baixa área superficial do material (DAYTON, 2002). De acordo com Devi et al. (2005), a olivina apresenta uma estrutura não porosa, e sendo assim, não há área superficial interna disponível para a catálise.

A atividade catalítica da olivina no craqueamento de alcatrão está relacionada principalmente a presença de Fe_2O_3 , consideravelmente maior em comparação a dolomita (VALDERRAMA RIOS et al., 2018). Entretanto, a olivina apresenta maior resistência mecânica quando comparada a dolomita (COURSON et al., 2000), apresentando assim maior potencial para ser utilizada como catalisador primário para redução dos teores de alcatrão em reatores de leito fluidizado (DAYTON, 2002; GUAN et al., 2016).

De acordo com estudos realizados por Raucha et al. (2004.), a olivina pode ser ativada, por meio de calcinação, para aumento de sua atividade catalítica. Segundo os autores, durante a calcinação o Fe^{2+} presente na olivina é oxidado a Fe^{3+} na forma de Fe_2O_3 , aumentando a atividade do catalisador.

Hu et al. (2006) estudaram o uso de olivina e dolomita para o craqueamento do alcatrão produzido na gaseificação de caroço de damasco com vapor de água. A gaseificação foi realizada em um reator tubular de leito fixo na temperatura de 800 °C. A utilização de olivina proporcionou um aumento na produção de H_2 de 10,7 para 14,9 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ e de CO de 1,9 para 2,9 $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ em relação ao experimento sem catalisador. A utilização de olivina ativada por calcinação a 900 °C durante 4 h resultou em um rendimento de 18,8 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ e 4,0 $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$. O aumento da atividade do catalisador foi atribuído ao aumento do teor de Fe_2O_3 . A dolomita calcinada apresentou uma atividade ainda maior, com rendimentos de 19,0 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ e 4,5 $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$.

3.4.2 Catalisadores de metais de transição suportados

Os catalisadores baseados em metais de transição são considerados eficientes para a reforma a vapor (17) ou reforma a seco (18) dos hidrocarbonetos (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004). De acordo com Shen et al. (2016) a reforma do alcatrão é catalisada por metais de transição do grupo 10, como o Ni, Pd e Pt. Além destes, outros metais de transição como Co, Cu, Zn e Fe também são utilizados (CHEN; ZHANG, 2015; LIU et al., 2012). Ainda segundo Simell, Leppälähti e Kurkela (1995), a reforma a seco (Equação 18) é

termodinamicamente mais favorável, quando comparada à reforma a vapor, em temperaturas acima de 830 °C.

Os catalisadores de metais suportados utilizados para catálise heterogênea são constituídos de 3 componentes principais: metal ativo, suporte e promotores (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004). O suporte possui funções importantes no desempenho de um catalisador, influenciando na atividade e no seu tempo de operação. O suporte deve contribuir para o prolongamento da vida útil do catalisador pela inibição da aglomeração das suas fases ativas (MIN et al., 2011), e também dificultando a deposição de coque na superfície ativa do catalisador (CHAN; TANKSALE, 2014). Segundo Abu El-Rub, Bramer e Brem (2004), uma maior acidez do suporte dificulta a deposição de carbono em sua superfície.

Diferentes materiais têm sido estudados para suportar o Ni em reações catalíticas, como Al_2O_3 (CAO et al., 2018; WANG et al., 2013), MgO (KONG et al., 2012; MIURA et al., 2013), ZrO_2 (MONTROYA et al., 2000; NICHELE et al., 2014), SiC (ZHANG et al., 2013), CeO_2 (DE CAPRARIIS et al., 2017; PINO et al., 2011), SiO_2 (VARGAS et al., 2015) e dolomita (SRINAKRUANG et al., 2006; WAHEED; WU; WILLIAMS, 2016). A alumina é o suporte mais utilizado para catálise heterogênea em diversos processos industriais (AHMED et al., 2015), incluindo a reforma catalítica de alcatrão (YUE et al., 2010). Ermakova, Ermakov e Kuvshinov (2000) estudaram o craqueamento de metano em diferentes catalisadores e observaram que o catalisador Ni/MgO apresenta menor atividade em relação ao catalisador Ni/ Al_2O_3 devido à formação de soluções sólidas do sistema NiO-MgO.

A desativação por deposição de carbono pode também ser reduzida com a adição de um leito de guarda, normalmente de dolomita, a montante do leito catalítico (SUTTON et al., 2001). A presença do leito de guarda é especialmente importante em catalisadores a base de Ni, já que a deposição de carbono é a maior responsável pela desativação destes catalisadores (DI CARLO et al., 2015). Além disso, o leito de guarda tem a função de capturar o material particulado produzido na gaseificação, evitando que o mesmo se deposite no catalisador metálico (ZHANG et al., 2004). Além de dolomita, que é o material mais utilizado, alumina e carvão ativado também são materiais estudados como leito de guarda (HART, 2014).

Os promotores, como os metais alcalinos terrosos e metais alcalinos, são adicionados em pequenas quantidades para assegurar a operação em condições severas. Eles possuem a função de estabilizar o tamanho dos cristalitos do metal ativo e evitar a coalescência e também para reduzir a deposição de coque (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004).

Os catalisadores a base de Ni se destacam como os mais utilizados para craqueamento do alcatrão de biomassa (ABDOULMOUMINE et al., 2015; SHEN et al., 2016). Os principais

fatores que definem a atividade catalítica de catalisadores a base de Ni são o tamanho da partícula metálica e a sua dispersão sobre o suporte. Cristais de pequenos tamanhos e com elevado grau de dispersão no suporte contribuem para o aumento da atividade catalítica (CHEN; ZHANG, 2015). Além disso, de acordo com estes autores, suportes com elevada área superficial contribuem para a maior atividade catalítica do catalisador.

Os catalisadores de Ni apresentam melhor desempenho como catalisadores secundários em um leito a jusante do gaseificador, podendo desta forma operar em diferentes parâmetros (SUTTON et al., 2001). As principais vantagens na utilização de catalisadores a base de Ni são sua capacidade em atingir valores elevados de remoção de alcatrão em temperaturas de cerca de 900 °C, e desta forma aumentar os rendimentos de CO e H₂ (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004).

Kong et al. (2012) estudaram a reforma a seco de tolueno usando como catalisador Ni/MgO (5% m/m). O tolueno foi utilizado como referência (padrão) do alcatrão produzido em processos de gaseificação de biomassa. O catalisador foi produzido por meio do método convencional de impregnação. Nos experimentos de craqueamento foram utilizados 0,5 mL de catalisador (aproximadamente 450 mg) com um tamanho de partícula entre 0,30 e 0,45 mm. A GHSV foi mantida em 36.000 h⁻¹ com um fluxo auxiliar de argônio. Foram estudadas vazões de alimentação de tolueno entre 0,30 e 0,48 mL·h⁻¹, correspondentes a valores de WHSV na faixa de 0,58 - 0,92 kg_{tolueno}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹. Os autores obtiveram uma conversão de tolueno de até 99,8% para a temperatura de 650 °C e vazão de tolueno de 0,30 mL·h⁻¹. Nesta condição, o catalisador manteve 96,8% da atividade após 7 h de processo.

3.4.2.1 Catalisadores de metais de transição suportados em maienita

A maienita é um material que tem atraído muita atenção recentemente para ser utilizado como suporte de metais de transição para catalisadores de reforma catalítica do alcatrão (DE CAPRARIIS et al., 2017; SAVUTO et al., 2017; YIN et al., 2018). A maienita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) é uma estrutura de aluminato de cálcio, onde os tetraedros AlO₄ estão ligados tridimensionalmente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio (FUJITA et al., 2003) e ligados ao íon cálcio que possui o número de coordenação 7 (EUFINGER et al., 2015).

A célula unitária da maienita é caracterizada por conter duas fórmulas unitárias [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ e 12 aberturas (*cages*) com um diâmetro de cerca de 0,4 nm (HAYASHI et al., 2002). A estrutura esquemática da maienita está apresentada pela Figura 6. Enquanto 64 átomos

de oxigênio estão fortemente ligados a estrutura do material, 1/6 das cavidades estão preenchidas aleatoriamente com “oxigênio livre”, totalizando 2 íons por célula unitária. O termo “oxigênio livre” utilizado na literatura refere-se ao O_2^- (superóxido) e ao O_2^{2-} (peróxido) (FUJITA et al., 2003; SAVUTO et al., 2017), ou ainda ao íon O^{2-} (óxido) (RUSZAK et al., 2011).

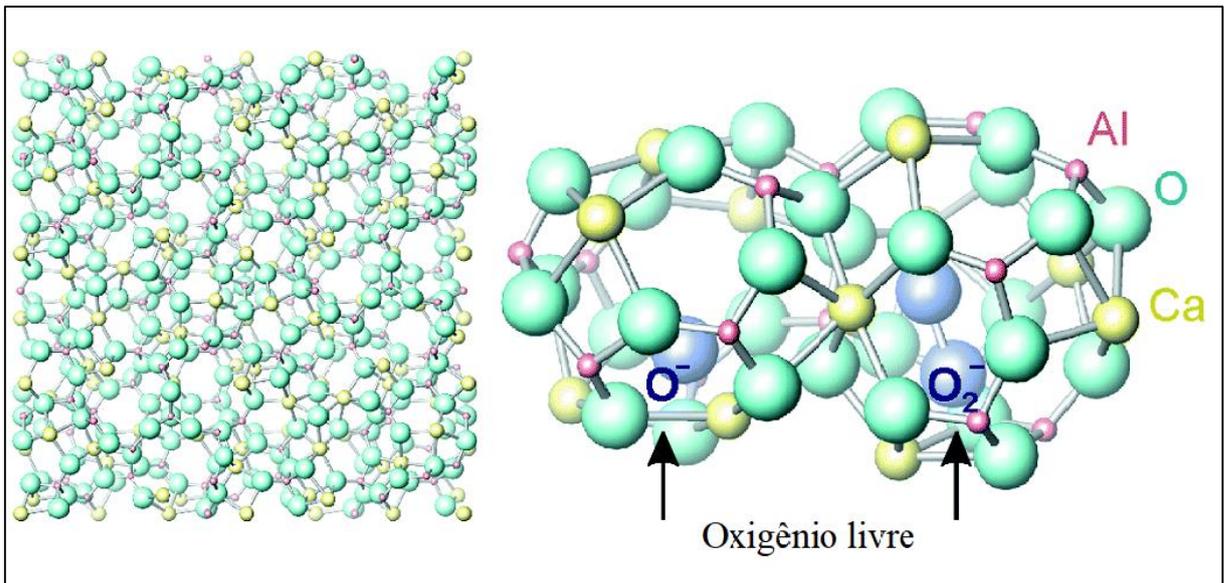


Figura 6. Esquema da estrutura da maienita (HAYASHI et al., 2002)

O oxigênio livre é responsável por migrar para o sítio ativo de Ni e gaseificar o carbono depositado a CO, preservando a atividade do catalisador. Além disso, Li, Hirabayashi e Suzuki (2009a) concluíram que na presença de compostos com enxofre, o oxigênio livre é substituído por átomos de enxofre evitando a desativação do catalisador por envenenamento.

Os diagramas de fases são ferramentas fundamentais no projeto e processamento de materiais cerâmicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2017). O diagrama de fases Al_2O_3 -CaO está apresentado na Figura 7. A linha vermelha representa a composição química referente a maienita. Pode-se observar que a maienita possui uma composição equivalente aos óxidos precursores de 36,8% mol/mol de Al_2O_3 e 63,2% mol/mol de CaO. Esta estequiometria dos metais cálcio e alumínio deve ser observada na preparação de maienita.

Atualmente a maienita tem sido produzida majoritariamente pelo método de reação em estado sólido, na qual os precursores da maienita são misturados mecanicamente e expostos a elevadas temperaturas por longos tempos de reação. Outros métodos de produção também têm sido utilizados, como método de co-precipitação (XIE et al., 2017) e método sol-gel (OZAWA et al., 2011).

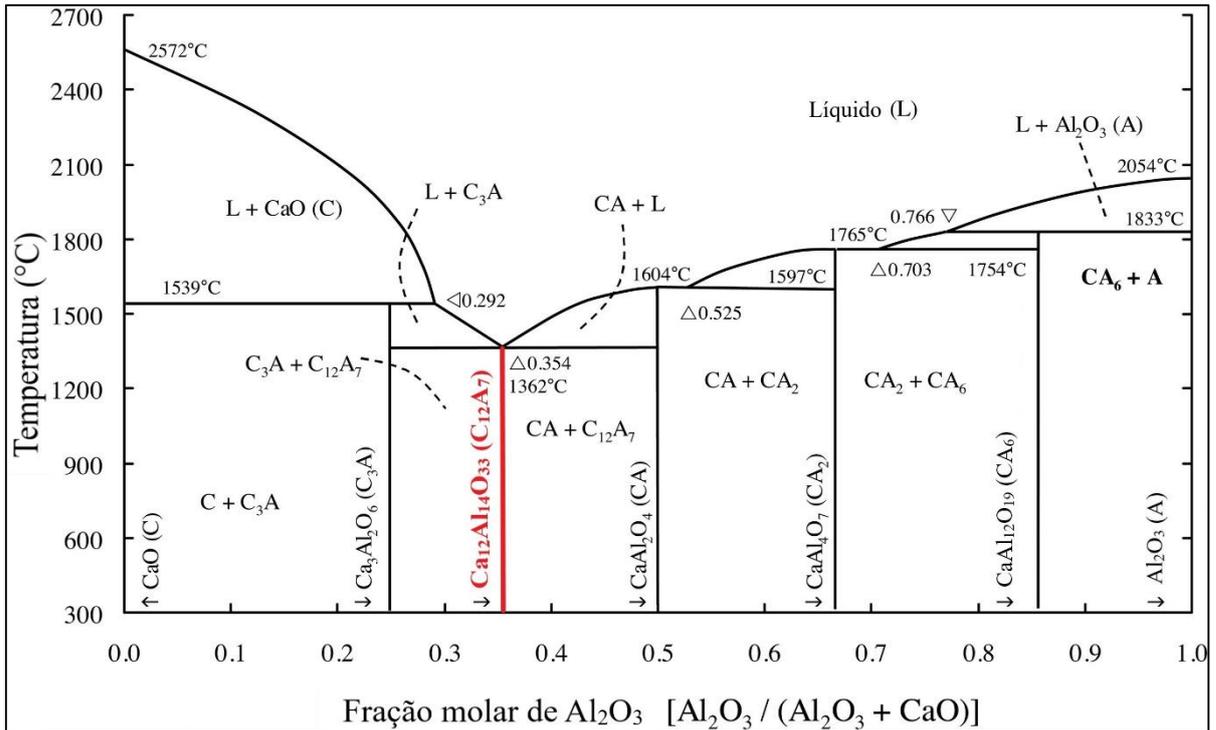


Figura 7. Diagrama de fases do sistema Al₂O₃-CaO (SALOMÃO et al., 2016)

Poucos estudos têm sido reportados na literatura sobre a aplicação de catalisadores com suporte de maienita para o craqueamento de hidrocarbonetos. Li, Hirabayashi e Suzuki (2009a) investigaram o craqueamento de tolueno com vapor de água em um catalisador de Ni suportado em maienita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), sintetizado a partir de Ca(OH)₂ e Al(OH)₃. O catalisador foi obtido a partir da mistura da maienita e NiO, sem a utilização de água, seguida por uma calcinação a 600 °C. Foram produzidos catalisadores com concentrações de Ni de 0, 1, 3 e 5% m/m. Os catalisadores foram testados em temperaturas de 550 a 850 °C e GHSV de 6.000 h⁻¹. O catalisador Ni/maienita 5% apresentou o melhor desempenho no craqueamento, alcançado aproximadamente 100% de conversão no intervalo de 600 a 850 °C. Neste estudo, a resistência ao envenenamento do catalisador sintetizado, em comparação a catalisadores comerciais, foi estudada com a adição de 500 ppm de H₂S na corrente de alimentação do reator. O catalisador manteve a conversão de aproximadamente 100% nos primeiros 60 min de operação, caindo rapidamente para cerca de 70% após este período. Por outro lado, na presença de H₂S, os catalisadores comerciais apresentaram diminuição na conversão de tolueno desde os primeiros minutos de operação. O melhor desempenho do catalisador sintetizado foi atribuído às propriedades químicas do suporte (maienita).

Li, Hirabayashi e Suzuki (2009b), em um trabalho posterior, estudaram a síntese do catalisador Ni/maienita 5% m/m pelo método da impregnação úmida com uma solução de Ni(NO₃)₂·6H₂O. O catalisador foi testado no craqueamento do tolueno com vapor de água.

Foram estudadas temperaturas entre 500 e 800 °C e WHSV entre 0,48 e 16,5 $\text{kg}_{\text{tolueno}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Na temperatura de 650 °C foi alcançada uma conversão de tolueno de aproximadamente 100% para WHSV de 0,48 $\text{kg}_{\text{tolueno}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto para temperatura de 800 °C esta conversão foi alcançada para WHSV na faixa entre 0,48 e 1,00 $\text{kg}_{\text{tolueno}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Desta forma, os autores concluíram que um aumento na temperatura permite um aumento na WHSV. Os autores ainda estudaram o tempo de vida do catalisador em um ensaio de 76 h, 800 °C e WHSV de 0,48 $\text{kg}_{\text{tolueno}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Foi verificado que o catalisador mantém mais de 98% de atividade durante este período.

Além destes estudos, Savuto et al. (2017) avaliaram o craqueamento de alcatrão da gaseificação com vapor de água de uma biomassa (casca de avelã) com o catalisador Ni/maienita (5% m/m). O catalisador foi produzido a partir do método citrato sol-gel. A catálise foi estudada em uma temperatura de 800 °C e WHSV de 0,21 $\text{kg}_{\text{alcatrão}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ por um tempo de 50 h. Foram observadas conversões estáveis de benzeno de cerca de 70%, tolueno de 90% e naftaleno de 100%. Após a catálise, foi verificada uma quantidade de carbono depositada no catalisador de apenas 2,15 $\text{mg}_{\text{C}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, atribuída as ótimas propriedades oxidativas da maienita.

Não foram encontrados estudos na literatura para avaliar o desempenho de um catalisador suportado em maienita para o craqueamento de alcatrão proveniente do processo de gaseificação de biomassa com CO_2 . Desta forma, a principal contribuição científica do presente estudo é avaliar o desempenho de um catalisador de metal de transição suportado com maienita para o craqueamento do alcatrão formado na gaseificação com CO_2 de uma biomassa (capim elefante) com elevado potencial para a geração de energia renovável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve as etapas que fizeram parte do desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são descritos os procedimentos utilizados na preparação das amostras de capim elefante. Descreve-se na sequência o método de síntese do catalisador e as técnicas que serão utilizadas em sua caracterização. Finalmente, são descritos os procedimentos experimentais dos ensaios de gaseificação, bem como os parâmetros que serão avaliados na interpretação e discussão dos resultados.

4.1 MATERIAIS

O capim elefante (*Pennisetum purpureum*) utilizado nos experimentos de gaseificação foi colhido em Fazenda Souza, unidade rural da Universidade de Caxias do Sul e seco em estufa agrícola. Após a secagem, o capim elefante foi moído em um moinho de facas (marca Marconi, modelo MA580) no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A fração com dimensões 212 - 425 μm (série Tyler 65 - 35 *mesh*), que foi utilizada nos experimentos de gaseificação, foi obtida por meio da classificação granulométrica do material moído. As amostras com as dimensões selecionadas para os experimentos de gaseificação foram previamente secas em uma estufa (marca DeLeo) a 105 °C durante 24 h. A Figura 8 apresenta o fluxograma da preparação das amostras de capim elefante para a gaseificação.

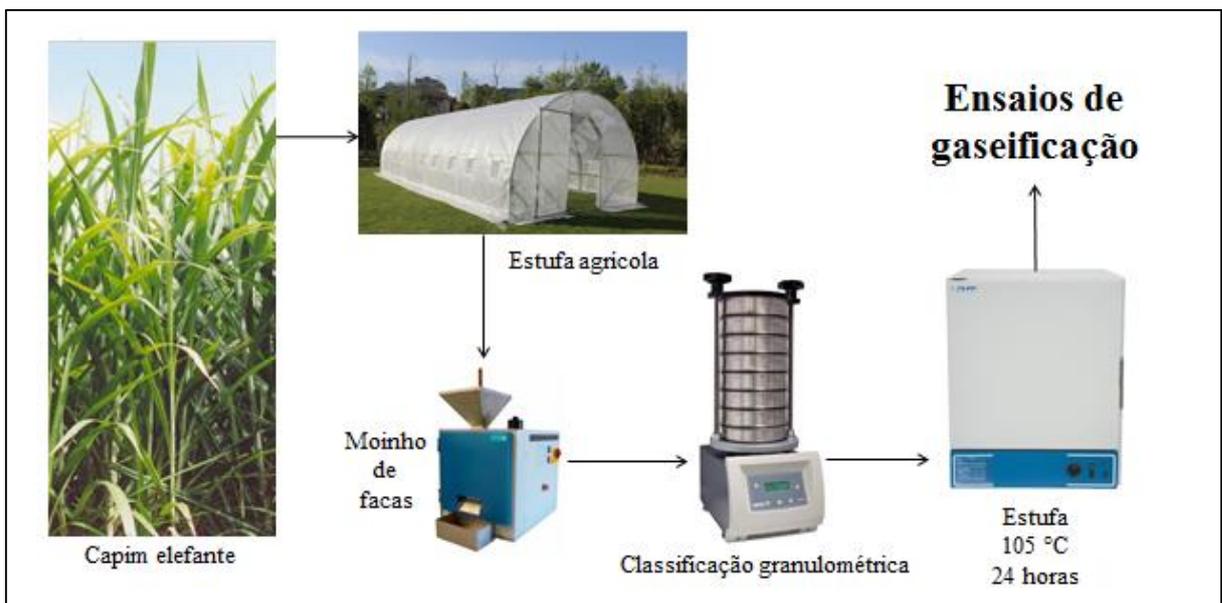


Figura 8. Fluxograma da preparação do capim elefante para os experimentos de gaseificação

Os reagentes utilizados na produção do catalisador foram Ca(OH)_2 (Q.P, > 95%), Al(OH)_3 (P.A, > 95%) e $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A, > 98%). Os reagentes foram adquiridos da empresa Cinética Reagentes & Soluções. Para a redução do catalisador, gás H_2 (10% mol/mol) diluído em N_2 foi fornecido pela Air Products Brasil LTDA.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização do capim elefante

Devido à forte influência da diversidade na composição e características das biomassas no processo de gaseificação, torna-se fundamental a caracterização detalhada do material (GUERRERO et al., 2005). O capim elefante foi caracterizado por análise imediata (ASTM D1762-84), análise elementar (ASTM D5373-16 e D4239-18e1) e poder calorífico (ASTM D5865-13). A análise elementar foi realizada em um analisador elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (marca Elementar, modelo Vario MACRO Cube) no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O poder calorífico do capim foi realizado em uma bomba calorimétrica IKA C-200, no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2.2 Síntese do catalisador

4.2.2.1 Ensaios preliminares de produção de maienita

O fluxograma apresentado pela Figura 9 mostra todas as etapas envolvidas na produção do catalisador. Para a produção do suporte de maienita, vários métodos de mistura de sólidos já foram reportados na literatura. Sendo assim, uma avaliação preliminar das propriedades da maienita produzida a partir de 4 diferentes métodos foi inicialmente realizada. Em todos os métodos de produção, uma quantidade estequiométrica dos reagentes foi utilizada, com proporções molares de 12:14 de hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, respectivamente.

- a) método de mistura de sólidos em moinho de bolas de alta energia: Neste método, 13 g dos precursores foram misturados em um moinho planetário de bolas de alta

energia (marca Retsch, modelo Emax) por 15 min a uma rotação de 1000 rpm. Outra amostra foi produzida no moinho de alta energia sob as mesmas condições, exceto a rotação definida em 400 rpm.

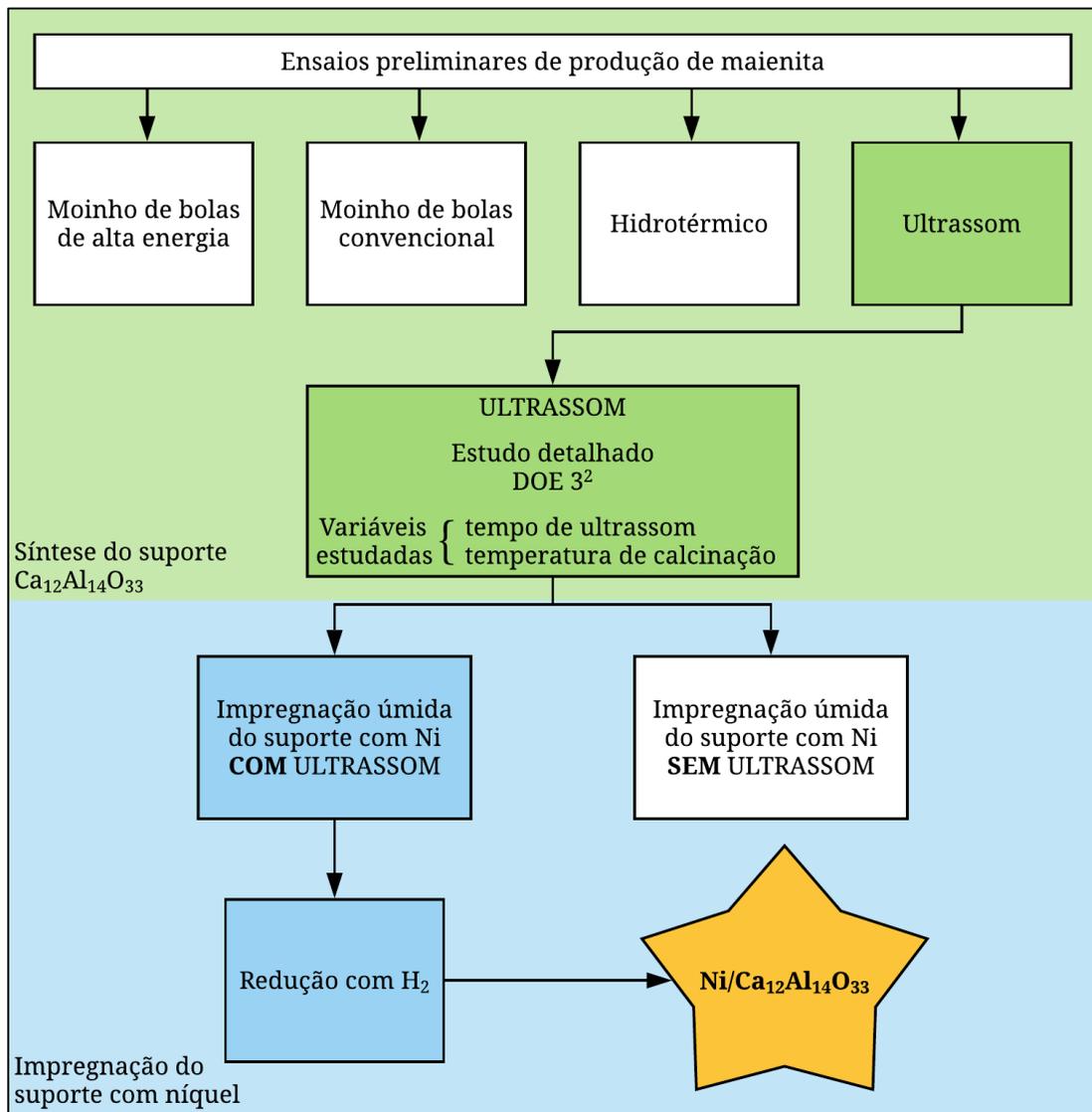


Figura 9. Fluxograma das etapas de produção do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

- b) Método de mistura dos sólidos em moinho de bolas convencional: 350 g dos precursores foram misturados em um moinho de bolas a uma rotação de 47 rpm mantida por 24 h.
- c) Método hidrotérmico: a maienita foi produzida de acordo com o método proposto por Cucciniello et al. (2017). De acordo com o método, 100 mL de água deionizada foram adicionados a 10 g dos precursores e a suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente durante 4 h. Após, a suspensão foi transferida para uma autoclave a 150 °C durante 5 h. O sólido obtido foi filtrado e seco em estufa a 105 °C por 10 h.

- d) Método de mistura de sólidos por ultrassom: Neste método, 100 mL de água deionizada foram adicionados a 10 g dos precursores em um béquer e a suspensão foi mantida por 50 min sob ação de ultrassom de ponteira (marca Sonics, modelo VCX500) com potência de 200 W. A sonda utilizada possui comprimento de 13,9 cm e diâmetro de 1,3 cm. O sólido obtido foi filtrado e seco em estufa a 105 °C durante 10 h.

Em todos os métodos após a mistura os reagentes foram submetidos à calcinação. Inicialmente os reagentes foram moídos até granulometria inferior a 106 μm (série Tyler 150 *mesh*) e então foram calcinados durante 4 h na temperatura de 1000 °C em um forno mufla (marca EDG, modelo 3000) em atmosfera com ar. A temperatura final foi atingida com uma taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), área superficial específica, diâmetro médio de poros e volume total de poros. A análise de DRX foi conduzida em um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) (40 kV, 30mA). As amostras foram analisadas no intervalo 2θ de 5 - 90° com a resolução de 0,05° e tempo de integração de 2 s. A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada com auxílio do software Match!3 - *Phase Identification from Powder Diffraction*, utilizando a base de dados COD (*Crystallography Open Database*). A área superficial foi caracterizada por adsorção em nitrogênio líquido a -196,15 °C, em um analisador da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) da UCS.

4.2.2.2 Síntese do suporte de maienita por ultrassom

Após a definição do método de mistura com ultrassom como método mais adequado para produção do suporte, devido ao baixo consumo energético e elevada seletividade de formação de maienita, conforme será discutido na seção 5.2, este método foi estudado em relação a duas variáveis fundamentais: tempo de ultrassom e temperatura de calcinação. Tais parâmetros foram estudados por meio de um planejamento fatorial completo 3 níveis (3²) perfazendo um total de 9 experimentos. O tempo de ultrassom foi estudado na faixa de 10 a 50 min e a temperatura de calcinação foi estudada na faixa de 900 a 1200 °C. A Tabela 3 apresenta a matriz de experimentos para avaliar o método de mistura com ultrassom.

Tabela 3. Matriz do planejamento experimental para produção de maienita

Experimento	Valores codificados		Valores reais	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
4	-1	0	10	1050
3	1	-1	50	900
2	0	-1	30	900
7	-1	1	10	1200
6	1	0	50	1050
8	0	1	30	1200
5	0	0	30	1050
9	1	1	50	1200
1	-1	-1	10	900

X₁ - tempo de ultrassomX₂ - temperatura de calcinação

Os experimentos foram conduzidos com 20 g da mistura dos precursores em 200 mL de água destilada. Após a agitação a uma potência de 200 W pelo tempo preestabelecido, o sólido foi separado por meio de uma filtração à vácuo e seco à 105 °C durante uma noite. As amostras foram moídas até uma granulometria inferior a 74 µm (série Tyler 200 *mesh*) e então calcinadas em cadinhos de porcelana na temperatura estabelecida no planejamento experimental. Em todos experimentos a temperatura final de calcinação foi atingida com uma taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹ e mantida por 4 h. As amostras foram nomeadas com o código UXX/YYY onde XX representa o tempo de ultrassom e YYY a temperatura de calcinação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, área superficial específica e volume total de poros e por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV - *field emission gun scanning electron microscopy*). A análise de FEG-MEV foi realizada em um microscópio da marca Tescan, modelo Mira 3, no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

4.2.2.3 Síntese do catalisador

O catalisador Ni/maienita foi produzido a partir da impregnação do suporte com Ni usando o método de impregnação úmida com nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O. 20 g de maienita foram adicionadas à 200 mL de água deionizada e 5,22 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O, massa de Ni necessária para produção de um catalisador com 5% m/m de Ni. A suspensão foi

evaporada sob agitação magnética na temperatura de aproximadamente 80 °C até a redução do volume para metade do volume inicial.

Uma amostra análoga foi submetida a ação de ultrassom na potência de 200 W por 10 min, similar ao procedimento de preparação do suporte de maienita, antes do procedimento de evaporação com o objetivo de verificar se a utilização de ultrassom pode melhorar a dispersão do Ni no suporte.

A pasta formada após a evaporação foi seca a 120 °C e moída até tamanhos de partícula entre 1,17 - 2,36 mm (série Tyler 14 - 8 *mesh*). O sólido foi calcinado na temperatura de 1000 °C, com taxa de aquecimento de 40 °C·min⁻¹, por 4 h. Na etapa de calcinação o nitrato de níquel impregnado foi degradado a óxido de níquel (II) (NiO).

A avaliação da influência da aplicação de ultrassom na dispersão do níquel, na forma de NiO, no suporte foi avaliada a partir do tamanho médio de cristalito e mapas de composição química por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS - *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). O tamanho médio de cristalito L (nm) foi calculado por meio da equação de Scherrer, apresentada pela Equação 27, para os picos de difração em 37,1° (111), 43,1° (200) e 62,7° (220) (KHOSHESAB; SARFARAZ, 2010).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (27)$$

onde K é o coeficiente de forma, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (nm), β é a largura a meia altura do pico (rad) e θ é o ângulo de difração (rad). O coeficiente de forma foi considerado como 0,9 (SAVUTO et al., 2018). O valor de β foi corrigido devido ao alargamento instrumental do pico causado pelo difratômetro de acordo com a Equação 28.

$$\beta = \beta_t - \beta_i \quad (28)$$

onde β_t é a largura total observada (rad) e β_i é a largura a meia altura do pico (rad) obtido para uma amostra padrão de silício monocristalino.

A análise de redução a temperatura programada (TPR - *Temperature Programmed Reduction*) foi conduzida para investigação da redutibilidade e também da dispersão do níquel no suporte (YANG et al., 2004). A análise foi realizada em um sistema analítico multipropósito SAMP3 da marca Termolab Equipamentos Ltda. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 110 °C durante 30 min sob um fluxo de 30 mL·min⁻¹ de N₂. Após, a temperatura foi reduzida para 100 °C e as amostras foram submetidas a um fluxo de 30 mL·min⁻¹ de uma mistura gasosa constituída por 5% v/v de H₂ e 95% v/v de N₂. As amostras

foram aquecidas de 100 a 900 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. A análise foi conduzida no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2.2.4 Ativação do catalisador com H₂

Após a calcinação o níquel impregnado no suporte foi reduzido a níquel metálico (Ni⁰), conforme reação apresentada pela Equação 29. A redução foi realizada em um reator tubular vertical, apresentado pela Figura 10, sob fluxo de H₂ (10% v/v) diluído em N₂ com 8 g de NiO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ por batelada. A redução foi realizada na temperatura de 825 °C por 3 h. A temperatura de redução foi atingida com uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹. A vazão de gás redutor foi mantida em 50 mL·min⁻¹.

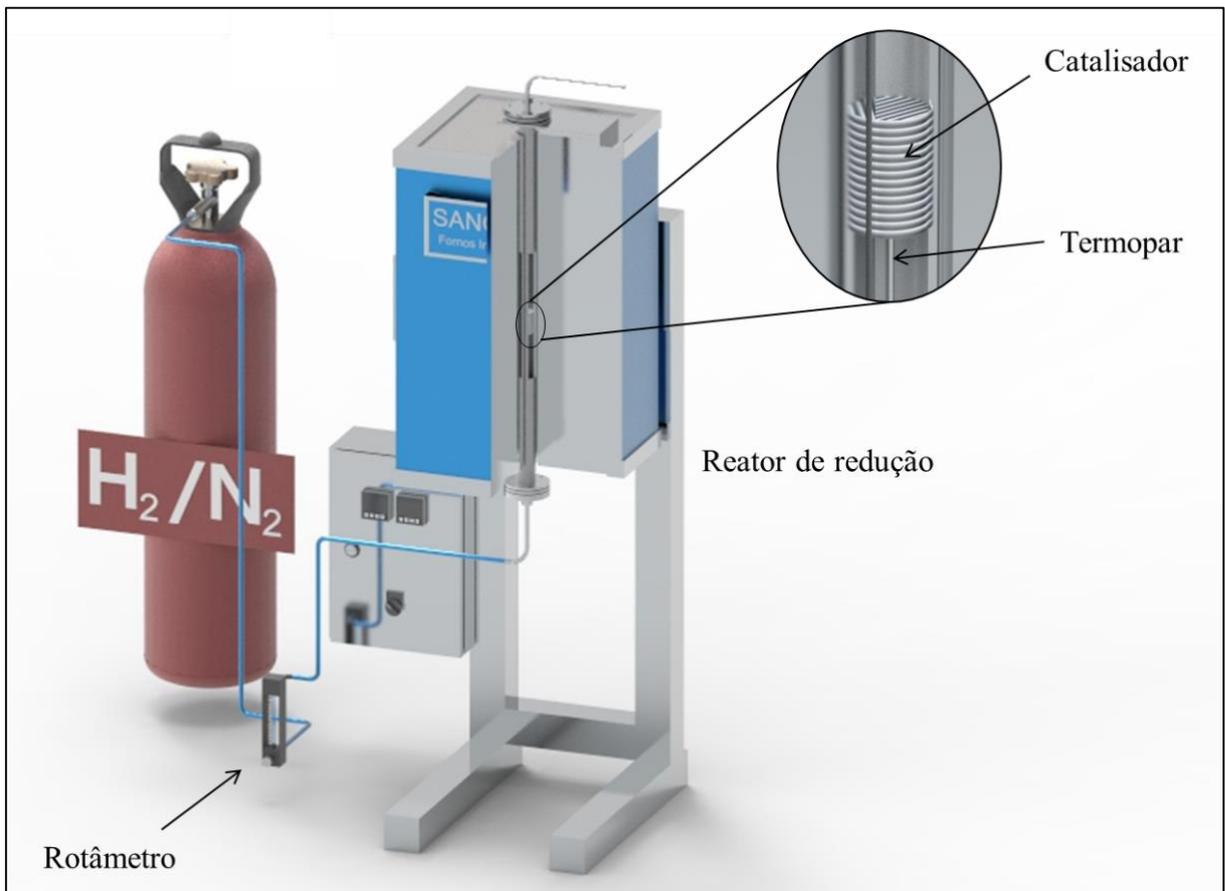


Figura 10. Sistema utilizado para redução do Ni do catalisador

O material foi disposto no leito reacional em 2 frações de 4 g, alternadas por 3 colunas de esferas de alumina (Al₂O₃) com diâmetro médio de 4,8 mm, cada coluna medindo 3 cm de

altura com aproximadamente 25 g de material. A alumina foi utilizada com a função de dispersar o gás redutor evitando a formação de caminhos preferenciais no leito. A Figura 11 ilustra a disposição do catalisador no interior do reator.

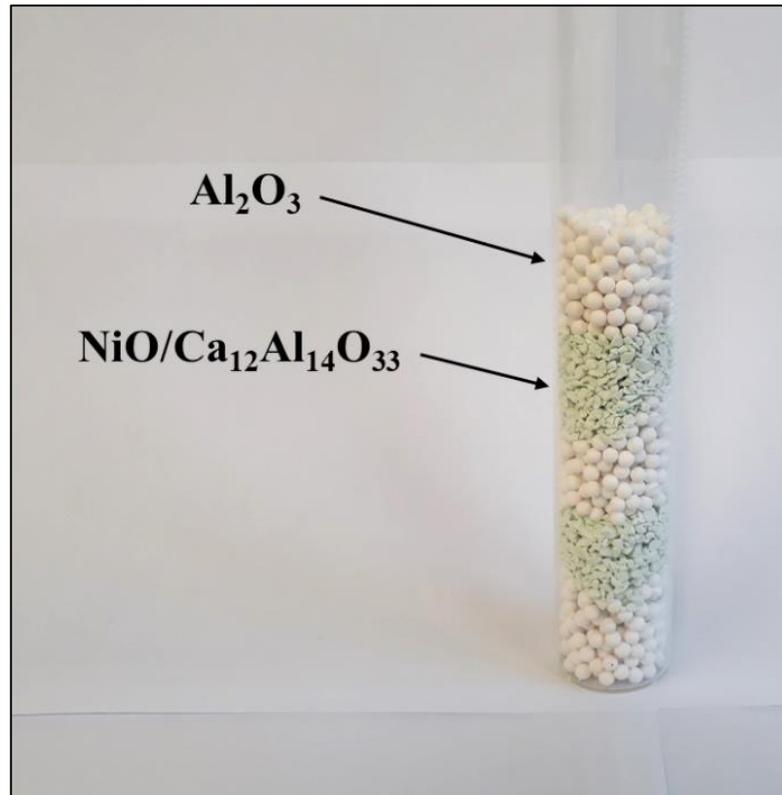


Figura 11. Disposição do catalisador $\text{NiO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ no reator para o processo de redução

O catalisador foi caracterizado por DRX, FEG-MEV, EDS e área superficial específica. A análise quantitativa dos elementos presentes no catalisador por EDS foi realizada por meio de uma pastilha. A pastilha foi produzida com 150 mg de catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ previamente cominuído até granulometria inferior a $74\ \mu\text{m}$ (série Tyler 200 *mesh*), inseridos em uma matriz cilíndrica de 8 mm de diâmetro. O material foi prensado com auxílio de uma prensa manual por 15 h, obtendo-se uma pastilha cilíndrica de aproximadamente 2 mm de espessura.

Após os ensaios de craqueamento, o catalisador foi caracterizado visualmente, por MEV e área superficial específica. A deposição de carbono no catalisador, como resultado da catálise foi quantificada pela perda de massa em análise termogravimétrica (SAVUTO et al., 2018). A análise foi realizada em uma balança termogravimétrica (marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter®) no LEBio. Os ensaios foram conduzidos com 10 mg de catalisador em atmosfera oxidante (ar) com uma vazão de $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A amostra foi aquecida com taxa de $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura final de $900\ ^\circ\text{C}$.

4.2.3 Experimentos de gaseificação com CO₂

Os experimentos de gaseificação com CO₂ foram conduzidos em um sistema composto por dois reatores. O primeiro reator foi responsável pela gaseificação do capim elefante, enquanto o segundo é o reator catalítico, com a função de realizar o craqueamento do alcatrão produzido no primeiro reator. A Figura 12 apresenta o arranjo dos dois reatores que foi montado para os ensaios de gaseificação com reforma catalítica.

O primeiro é um reator tubular horizontal que pode ser operado em leito fixo ou rotativo. O leito reacional, de aço inox AISI 310, possui 980 mm de comprimento e 43 mm de diâmetro. O aquecimento do reator é realizado por dois pares de resistências elétricas, um na zona esquerda e outro na direita, ambas com potência de 1900 W. Cada zona possui um termopar no interior do tubo e um termopar próximo à resistência.

O reator catalítico é um reator tubular vertical de leito fixo, com um tubo de aço inox AISI 310 de diâmetro interno de 25,4 mm e comprimento de 710 mm. O reator é aquecido por uma resistência elétrica com potência de 4600 W e possui dois termopares, um no interior do tubo e outro próximo à resistência elétrica. A saída do primeiro reator foi conectada a entrada do leito catalítico por meio de uma conexão metálica isolada termicamente, com o objetivo de manter a corrente produzida a elevada temperatura e evitar a condensação.

A corrente de saída do reator catalítico foi encaminhada para uma série de 10 borbulhadores (*impingers*) acondicionados em um banho de água, gelo e sal. Foram adicionados 100 mL de álcool isopropílico em cada borbulhador, com exceção do primeiro e do último que ficaram vazios. Este procedimento tem por objetivo a condensação do alcatrão efluente do reator. Os gases não condensáveis foram encaminhados para um medidor de gás do tipo diafragma. Amostras do gás produzido foram coletadas em *traps* em tempos pré-estabelecidos. A análise dos gases não condensáveis foi realizada em um cromatógrafo gasoso (marca Dani, modelo Master GC) provido de um detector por condutividade térmica (TCD - *Thermal Conductivity Detector*) e um detector por ionização de chama (FID - *Flame Ionization Detector*).

Como procedimento padrão de ensaio, o tubo de aço foi retirado do forno e alimentado com 20 g de capim elefante seco. Após, o reator catalítico foi alimentado com a amostra de catalisador. Ambos os reatores foram aquecidos até a temperatura estabelecida. Após atingida a temperatura final, o tubo de aço contendo a amostra foi inserido rapidamente no reator 1, e dessa forma foi dado início ao ensaio de gaseificação. Os ensaios de gaseificação foram conduzidos com uma temperatura de 900 °C com uma vazão de CO₂ mantida em 0,5 L·min⁻¹.

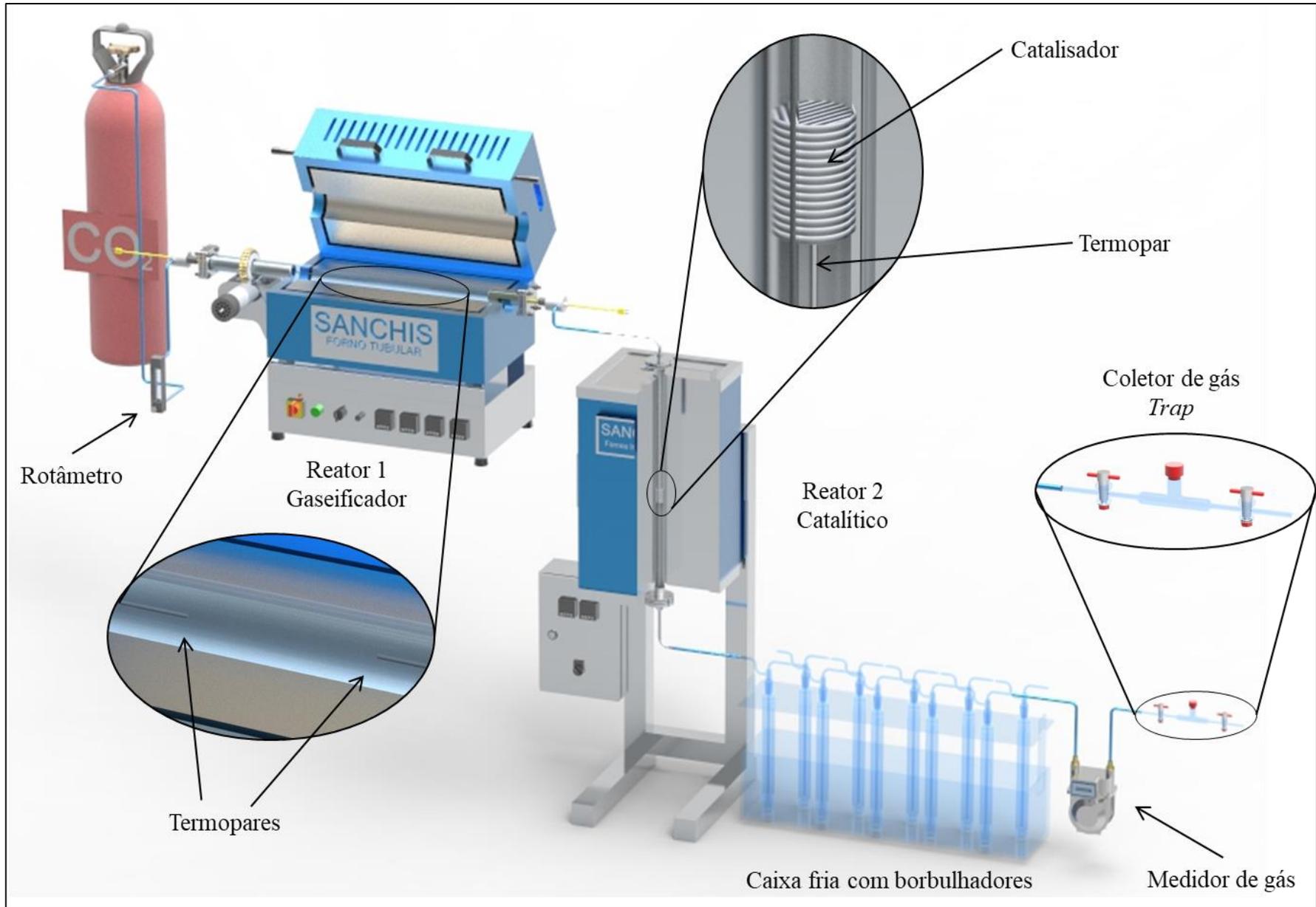


Figura 12. Sistema de gaseificação

Foram avaliadas 3 condições distintas: (i) a gaseificação foi realizada no reator 1 e a corrente de saída foi encaminhada diretamente para a caixa fria, sem utilização do reator 2; (ii) a gaseificação foi realizada no reator 1 e a corrente de saída foi encaminhada para o reator 2 vazio e (iii) a gaseificação foi realizada no reator 1 e a corrente de saída foi encaminhada para o reator 2 com o catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. As condições (i) e (ii) foram estudadas com o objetivo de avaliar o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico, respectivamente. Todas as condições foram avaliadas em triplicata, totalizando 9 experimentos. A Tabela 4 apresenta as condições estudadas e os respectivos experimentos.

Tabela 4. Condições experimentais estudadas na gaseificação com CO₂

Experimento	Código	Reator 1	Reator 2	
			Vazio	Catalisador
E1		X		
E2	C1	X		
E3		X		
E4		X	X	
E5	C2	X	X	
E6		X	X	
E7		X		X
E8	C3	X		X
E9		X		X

A temperatura do segundo reator foi mantida em 900 °C, sendo esta uma temperatura comum observada na literatura para o leito catalítico (DEVI et al., 2005; SUTTON et al., 2001). O tempo de gaseificação estabelecido em 2 h foi obtido a partir de ensaios preliminares, onde o avanço da reação foi avaliado por meio da concentração dos gases não condensáveis. De acordo com a Equação 2, o final da reação (conversão completa do capim elefante) foi observado pela ausência de CO na corrente de saída do reator.

Para a definição da quantidade de catalisador foi utilizado como referência o parâmetro GHSV apresentado pela Equação 24. Para o cálculo foi utilizada a vazão volumétrica obtida nos experimentos sem catalisador e um valor de GHSV de 10.000 h⁻¹, valor médio observado na literatura para catalisadores de alcatrão, conforme apresentado na Tabela 2.

As condições estudadas foram avaliadas de acordo com o parâmetro de eficiência do gás frio. A eficiência do gás frio (CGE - *cold gas efficiency*) é um indicador da eficiência termodinâmica do processo de gaseificação definida como a razão entre a energia química do gás e a da biomassa (VALERO; USÓN, 2006). A CGE (%) pode ser calculada a partir da Equação 30.

$$CGE = \frac{V_{gás} PCS_{gás}}{m_{ce} PCS_{ce}} \times 100 \quad (30)$$

onde $V_{gás}$ é o volume total de gás produzido no ensaio (Nm^3), $PCS_{gás}$ e PCS_{ce} são o poder calorífico superior do gás ($MJ \cdot Nm^{-3}$) e do capim elefante ($MJ \cdot kg^{-1}$) e m_{ce} é a massa de capim elefante alimentada no experimento (kg).

A taxa de produção média dos gases (r_i) nos intervalos de tempo estudados foi calculada por meio da Equação 31 (PERONDI et al., 2017).

$$r_i = \frac{Q y_{gás} \left(\frac{1000}{22,4} \right)}{F} \quad (31)$$

onde r_i é a taxa de produção média do gás i no intervalo de tempo ($mmol_i \cdot (\min \cdot g_{biomassa})^{-1}$), Q é a vazão volumétrica de gás produzido no intervalo de tempo ($NL \cdot \min^{-1}$), $y_{gás}$ é a fração molar do gás i no intervalo de tempo e F é a massa de capim elefante alimentada no experimento (g).

A quantidade de alcatrão gravimétrico (ou alcatrão pesado) produzida nos experimentos foi quantificada seguindo a norma DIN CEN/TS 15439:2006. Segundo a norma, 100 mL da mistura das soluções dos borbulhadores, contendo isopropanol e alcatrão, foi evaporada em um evaporador rotativo (marca Buchi, modelo R-210) na temperatura de 55 °C e pressão absoluta de 100 mbar. A análise foi realizada no Laboratório de Biotecnologia, Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP) da UCS. O alcatrão gravimétrico foi obtido a partir da massa residual após a evaporação da amostra. Além dos parâmetros descritos, a alteração do volume de gás não condensável produzido também foi utilizada na discussão da influência do catalisador na reforma a seco do alcatrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAPIM ELEFANTE

Os resultados das análises de caracterização do capim elefante utilizado na gaseificação estão apresentados na Tabela 5. O capim elefante é caracterizado pelo elevado teor de matéria volátil, o que o torna atrativo para processos termoquímicos. Além disso, o capim elefante apresenta um elevado teor de material inorgânico (7,27%), quando comparado a outros materiais lignocelulósicos como a madeira, que apresenta teor de cinzas de cerca de 1% (SARKER; NIELSEN, 2015). De acordo com De Conto et al. (2016), o material inorgânico presente no capim elefante é composto majoritariamente por potássio, além de cálcio, magnésio, fósforo, sódio, ferro e alumínio em menores concentrações. A presença destes elementos é favorável ao processo de gaseificação, já que estes podem atuar como catalisadores naturais do processo (DE CONTO et al., 2016; DUPONT et al., 2016), incluindo a gaseificação com dióxido de carbono (BOURAOUI et al., 2016).

Tabela 5. Análises de caracterização do capim elefante

Análise imediata ¹ (% m/m)	
Matéria Volátil	75,4
Carbono Fixo ²	17,3
Cinzas	7,3
Análise elementar ^{1,3} (% m/m)	
C	42,2
H	7,2
N	1,4
S	0,2
O ²	49,0
PCS ¹ (kJ/kg)	16587

¹em base seca

²calculado por diferença

³em base livre de cinzas

A análise elementar reportada na Tabela 5 está de acordo com o obtido por De Conto et al. (2016) e Mesa-Pérez (2014) para amostras de capim elefante. O poder calorífico relativamente baixo é característico de biomassas sem processamento devido ao elevado teor

de oxigênio (SOLAR et al., 2018).

Considerando o valor de carbono obtido na análise elementar e a vazão de dióxido de carbono utilizada nos experimentos, estes foram conduzidos com uma razão mássica CO_2/C de cerca de 15. Usualmente, razões menores são utilizadas, na faixa de 0,6 a 3 (GARCIA et al., 2001; POHOŘELÝ et al., 2014; SADHWANI; ADHIKARI; EDEN, 2016). Entretanto, devido a limitações técnicas do medidor de gás, menores vazões de CO_2 não puderam ser utilizadas.

5.2 ENSAIOS PRELIMINARES DE PRODUÇÃO DE MAIENITA

Os difratogramas das maienitas obtidas a partir das diferentes metodologias descritas na seção 4.2.2.1 estão apresentados na Figura 13, na qual observa-se que todos os métodos foram efetivos para a produção de maienita. As amostras produzidas a partir dos diferentes métodos foram nomeadas da seguinte forma: método de mistura de sólidos em moinho de bolas de alta energia com 1000 rpm - HEM1000, com 400 rpm - HEM400, moinho de bolas convencional - CBM, método hidrotérmico - HM e método utilizando ultrassom - US. A amostra HEM1000 apresentou a maior cristalinidade, devido a maior intensidade dos picos (LI; HIRABAYASHI; SUZUKI, 2009a). Quando foi utilizado a rotação de 400 rpm (HEM400), foi observada uma elevada concentração de CaO na amostra, indicando que a velocidade de moagem influencia na dispersão e homogeneização das partículas, desfavorecendo a conversão dos precursores (hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio) à maienita.

Além da maienita, ao menos outras duas fases foram observadas nas amostras. As fases CaO (apenas Ca) e CaAl_4O_7 (fase rica em Al) são um indicativo de que condições mais severas de mistura ou calcinação são necessárias para que o produto desejado ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) seja obtido. De acordo com Iftekhar et al. (2008), CaAl_4O_7 é uma fase pouco reativa do sistema Ca-Al-O. Sendo assim, uma vez formada, a continuidade do processo para formação de maienita é dificultada. O método simples de mistura de sólidos em moinho de bolas possibilita a produção de maienita, entretanto, a intensidade dos picos do difratograma relativos a outras fases, CaO e CaAl_4O_7 , indicaram a presença destas em elevadas quantidades.

As propriedades texturais das amostras da maienita estão apresentadas na Tabela 6. É bem conhecido que elevadas áreas superficiais estão relacionadas com maiores volumes de poros e/ou menores diâmetros de poros. A amostra HEM1000 apresentou a menor área superficial em consequência do menor volume total de poros e elevado diâmetro médio de poros, como pode ser observado na Tabela 6.

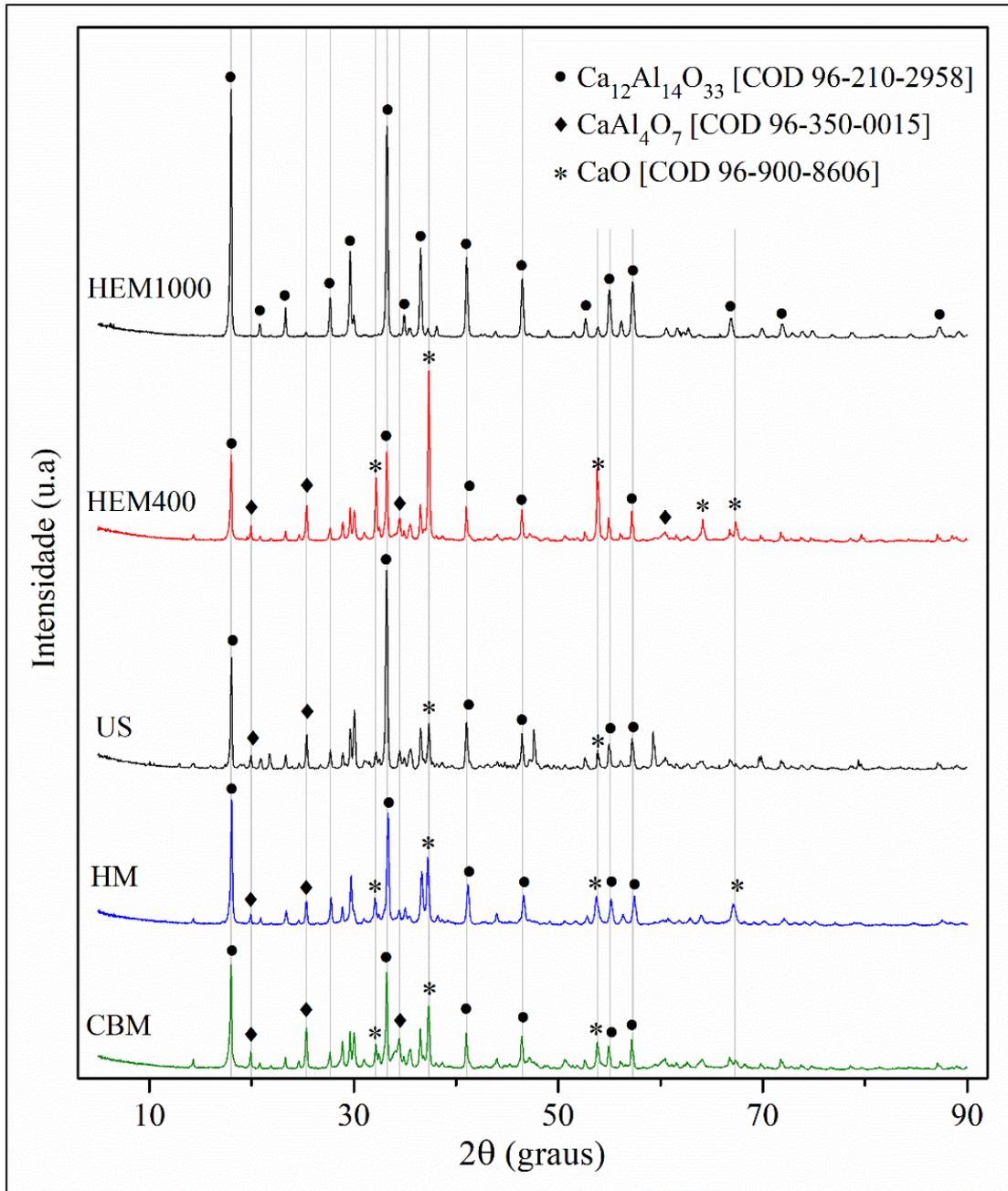


Figura 13. Difractogramas das amostras de maienita produzidas a partir de diferentes métodos: Mistura de sólidos em moinho de bolas de alta energia com 1000 rpm - HEM1000, com 400 rpm - HEM400, moinho de bolas convencional - CBM, método hidrotérmico - HM e método utilizando ultrassom - US

A maior área superficial ($57,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) obtida para a amostra HM pode ser atribuída principalmente ao seu elevado volume total de poros. A amostra produzida por meio do sonicador (US) apresentou o maior diâmetro médio de poros, resultando assim em uma área superficial relativamente baixa. Segundo Ozawa et al. (2011), os catalisadores geralmente apresentam área superficial específica na faixa de 30 a $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Assim, tendo em vista a área de superfície, as amostras de maienita produzidas neste trabalho possuem potencial para serem utilizadas como suporte na produção de catalisadores para processos de gaseificação.

Tabela 6. Propriedades texturais da maienita produzida a partir de diferentes métodos

Amostras	Área superficial específica (BET) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
HEM1000	30,3	0,065	8,6
HEM400	50,9	0,079	6,2
US	31,6	0,087	11,0
HM	57,0	0,109	7,6
CBM	40,5	0,079	7,9

Os métodos que apresentaram maior potencial para produção de maienita, de acordo com os difratogramas apresentados na Figura 13, foram o método de moagem de alta energia com rotação de 1000 rpm (HEM1000) e o método utilizando sonicador (US). Estes métodos foram comparados quanto ao consumo energético necessário na mistura dos precursores. A energia foi obtida a partir do produto da potência dos equipamentos pelo tempo de processamento. Seguindo este procedimento, a amostra US apresentou um consumo energético de $16,7 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ para sua produção, considerando a potência aplicada de 200 W. Já a amostra HEM1000 apresentou um consumo energético de $61,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ para sua produção, considerando a potência nominal do equipamento fornecida pelo fabricante (3100 W).

Desta forma, o método de ultrassom foi selecionado para a produção do suporte de maienita devido ao consumo energético inferior (cerca de 3,7 vezes). Um estudo mais detalhado da produção de maienita por ultrassom está apresentado na próxima seção.

5.3 PRODUÇÃO DE MAIENITA POR ULTRASSOM

Os resultados da análise de DRX das amostras produzidas com o processador ultrassônico com as condições exibidas na Tabela 3 estão apresentados na Figura 14. As Figuras 14a - 14c mostram o efeito da temperatura de calcinação quando comparada em uma mesma condição de mistura no ultrassom ao passo que as Figuras 14d - 14f o efeito do tempo de processamento ultrassônico para amostras calcinadas a uma mesma temperatura.

Observa-se nas figuras que a temperatura possui forte influência nas fases formadas na amostra. A maienita foi formada já na temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, entretanto o padrão de DRX indica a presença de óxido de cálcio em elevadas quantidades. Foi também observada a presença de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, possivelmente formado a partir da hidratação do óxido de cálcio com a umidade do ar durante a manipulação ou armazenamento das amostras.

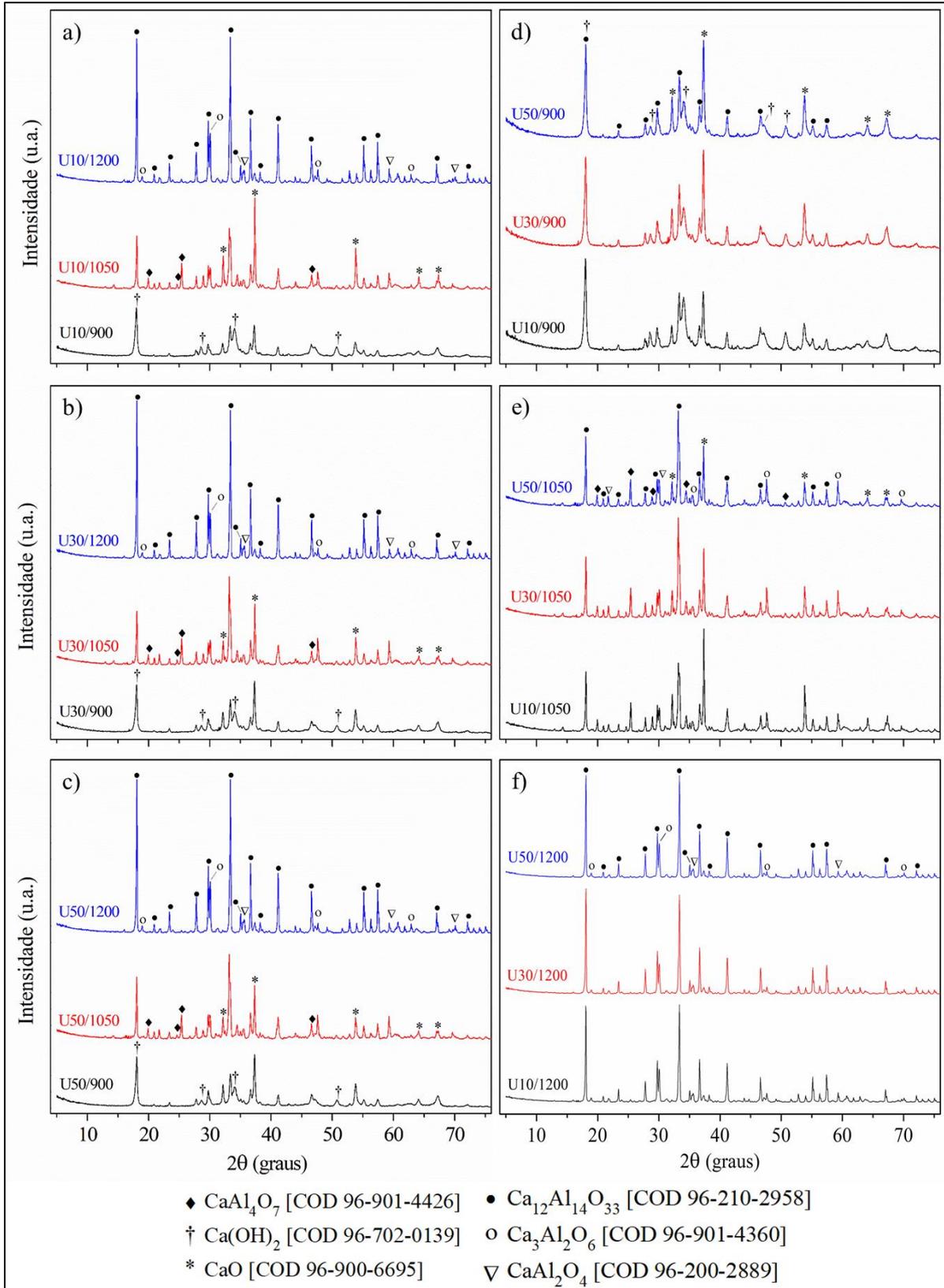


Figura 14. Efeito da temperatura de calcinação e tempo de ultrassom no padrão de DRX da maienita. O código UXX/YYY representa a amostra produzida com tempo de ultrassom de XX e temperatura de calcinação de YYY.

Nas amostras produzidas na temperatura de 1050 °C, além da maienita, o padrão de DRX indica a presença de aluminato de cálcio CaAl_2O_4 , dialuminato de cálcio CaAl_4O_7 e

aluminato tricálcico $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. O óxido de cálcio, que foi consumido com o aumento da temperatura, pode ter reagido de acordo com a Equação 32, para formação da fase CaAl_2O_4 . A fase CaAl_4O_7 foi também observada como intermediária na formação da maienita por Tian et al. (2016).



As amostras calcinadas a 1200 °C apresentaram um padrão de difração de raios X muito semelhante ao da maienita. Outros picos, de aluminato tricálcico $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e aluminato monocálcico CaAl_2O_4 , foram observados. Conforme a Figura 7, as fases $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e CaAl_2O_4 observadas estão em equilíbrio com a maienita nas regiões a esquerda e a direita, respectivamente. Sendo assim, regiões com concentrações de CaO e Al_2O_3 ligeiramente diferentes da necessária para formação da maienita, podem ter ocasionado a formação das fases observadas.

Ruszek et al. (2011) verificaram que as fases $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e CaAl_2O_4 , além de vizinhas no diagrama de fases, são fases intermediárias na formação da maienita. Os autores observaram que estas fases começam a se desenvolver gradualmente a partir de aproximadamente 950 °C. Os padrões de DRX obtidos neste trabalho estão de acordo com o observado por Ruszek et al. (2011), sendo que para as amostras produzidas a 900 °C estas fases não foram observadas. Já para as amostras produzidas a 1050 e 1200 °C, houve a formação de ambas as fases. Além disso, segundo os autores, em condições reacionais mais severas (maior tempo de reação e temperatura) estas fases diminuem e um aumento da fase maienita é observado, similar aos resultados obtidos neste trabalho. Eufinger et al. (2015) propuseram uma reação de decomposição da maienita, cujo sentido inverso, apresentado pela Equação 33, pode ser proposto como caminho para formação da maienita a partir das fases discutidas.



A fase $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ apresenta um crescimento de grão elevado na faixa de temperatura de 930 a 1330 °C (RUSZAK et al., 2011). Como resultado, estes grãos de tamanho elevado impedem a transformação em maienita levando frequentemente a um produto polifásico, contendo as fases CaAl_2O_4 e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ além da fase maienita. A presença destas fases também foi observada por Cucciniello et al. (2013) na síntese de maienita pelo método hidrotérmico e calcinação a 1000 °C, por Cucciniello et al. (2017) na síntese de maienita pelo método sol-gel com calcinação a 1000 °C, e por Williamson e Glasser (1962) na maienita produzida pelo método de mistura de sólidos em almofariz seguido por calcinação a 1223 °C.

Chou e Burnet (1981) concluíram em seus estudos sobre a formação de aluminatos de cálcio que a maienita é provavelmente uma das primeiras fases formadas. Entretanto, sua quantidade formada inicialmente não aumenta de maneira significativa. Segundo os autores após o consumo completo dos precursores para formação de compostos intermediários, ocorre um aumento na quantidade da fase maienita presente, que é produzida a partir das fases CaAl_2O_4 e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, conforme descrito anteriormente. Os dados obtidos no presente trabalho estão de acordo com a rota apresentada por Chou e Burnet (1981).

Quanto a influência do tempo de processamento ultrassônico, não foram observadas alterações na intensidade dos picos em função do tempo para nenhuma das 3 temperaturas de calcinação (Figuras 14d - 14f). De acordo com o observado, pode-se afirmar que o tempo de 10 min foi suficiente para homogeneização dos precursores e maiores tempos de mistura não são necessários.

Uma análise de DRX complementar foi realizada na mistura dos precursores após secagem a 120 °C, antes da calcinação, com o objetivo de identificar possíveis intermediários formados já na etapa de mistura dos reagentes. A análise da amostra U10/120 está apresentada na Figura 15.

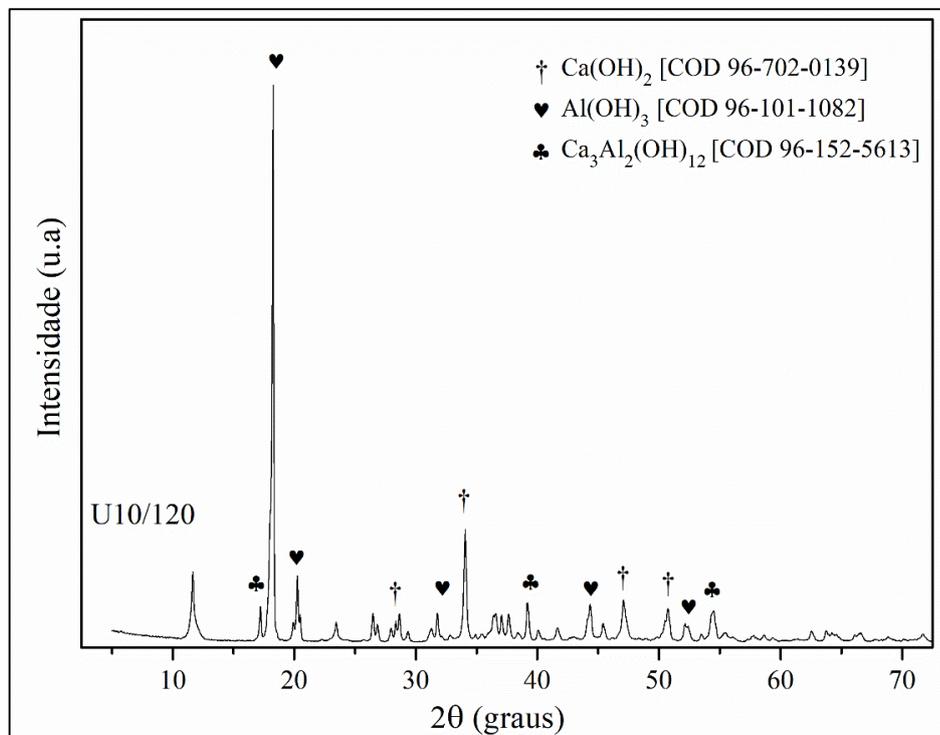
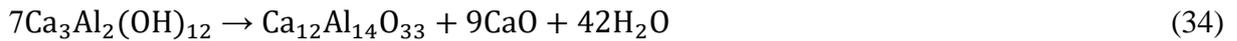


Figura 15. Difratograma da mistura de hidróxido de cálcio e alumínio após aplicação de ultrassom

Além da presença dos hidróxidos de cálcio e alumínio, foi possível identificar a presença do hidróxido misto $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Schroepfer e Bartl (1993) afirmaram que apesar da estequiometria distinta, o composto está relacionado com a formação da maienita, sendo ela um

produto de sua desidratação. Fujita et al. (2006) propuseram uma reação, apresentada pela Equação 34, para produção de maienita a partir da calcinação do composto $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. De acordo com a equação, além da maienita uma quantidade elevada de CaO é produzida na reação. Sendo assim, a maienita observada nas amostras produzidas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ pode ter sido produzida a partir da desidratação do hidróxido misto formado na mistura dos precursores. A reação também teria produzido parte do CaO observado nas amostras a $900\text{ }^\circ\text{C}$.



A Figura 16 apresenta, por meio de um diagrama de Pareto, a análise estatística dos resultados obtidos em relação a porosidade e área superficial específica da maienita produzida a partir dos parâmetros estudados. A matriz de experimentos com os resultados obtidos está apresentada no Apêndice A. Com um nível de significância de 99% é possível afirmar que a temperatura de calcinação possui efeito significativo na área superficial, volume e tamanho dos poros produzidos. Por outro lado, o tempo de sonicação não apresentou efeito significativo sobre os parâmetros estudados.

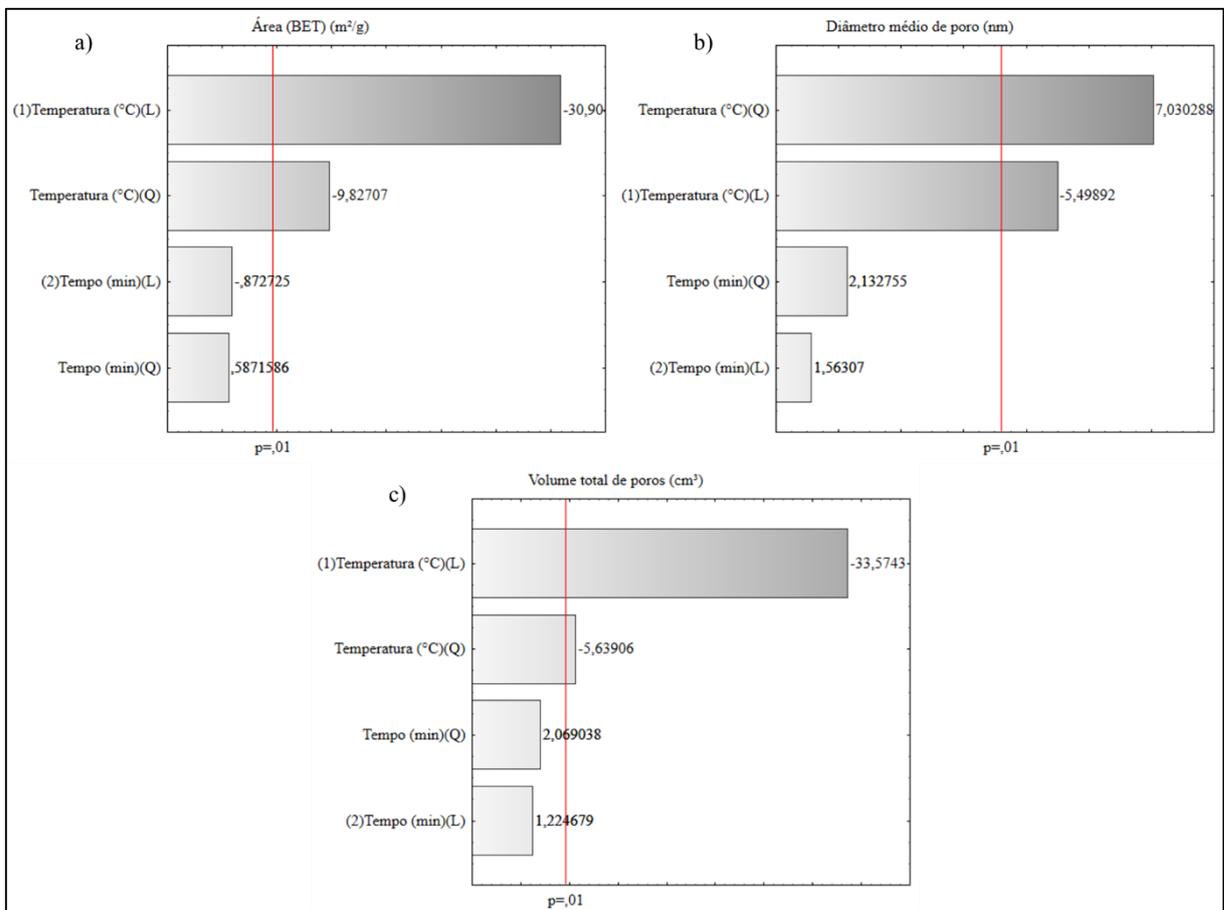


Figura 16. Diagrama de Pareto para as variáveis de resposta a) área superficial b) diâmetro médio de poro e c) volume total de poros

A Figura 17 mostra como os parâmetros estudados variaram em função da temperatura de calcinação. Observa-se uma diminuição acentuada da área superficial específica com o aumento da temperatura, principalmente na faixa de 900 e 1050 °C. Sabe-se que a elevada temperatura de síntese do material, associada a um longo tempo de exposição, pode ter como consequência a sinterização das partículas. A sinterização é o processo de coalescência das partículas de um material em uma massa de maior densidade e menor porosidade devido à difusão atômica. No início do processo ocorre a formação de pescoços entre partículas adjacentes e com o decorrer do processo os poros se tornam cada vez menores (CALLISTER; RETHWISCH, 2017). A maenita possui uma temperatura de fusão de 1415 °C (MATSUISHI et al., 2003), relativamente próxima a temperatura utilizada na síntese do material, possibilitando assim sua sinterização.

Observa-se que a diminuição da área superficial da maenita está associada a diminuição do volume total de poros, uma vez que os gráficos apresentados pelas Figuras 17a e 17c apresentam comportamento similar. O tamanho médio dos poros apresentou uma redução significativa apenas para a temperatura de 1200 °C, também consequência da possível sinterização do material ao se aproximar da temperatura de fusão. As imagens de FEG-MEV para maenita produzida estão apresentadas Figura 18.

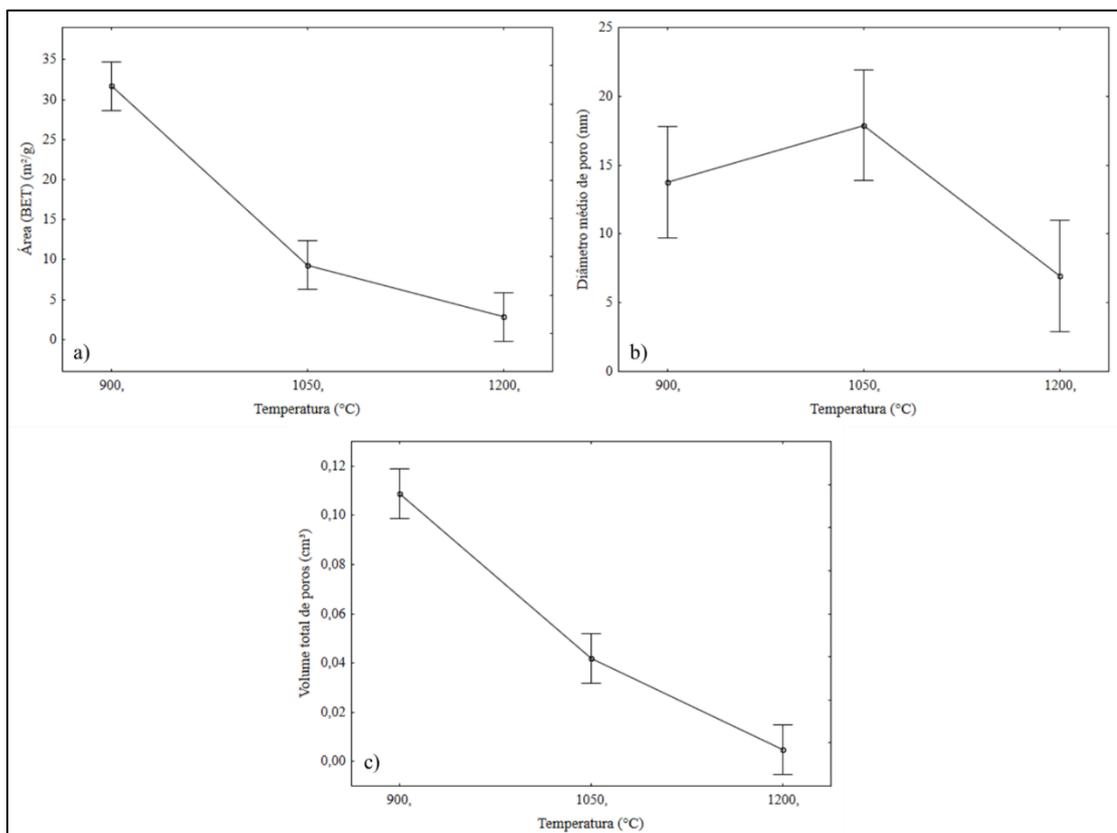


Figura 17. Variação da a) área superficial b) diâmetro médio de poro e c) volume total de poros em função da temperatura de calcinação

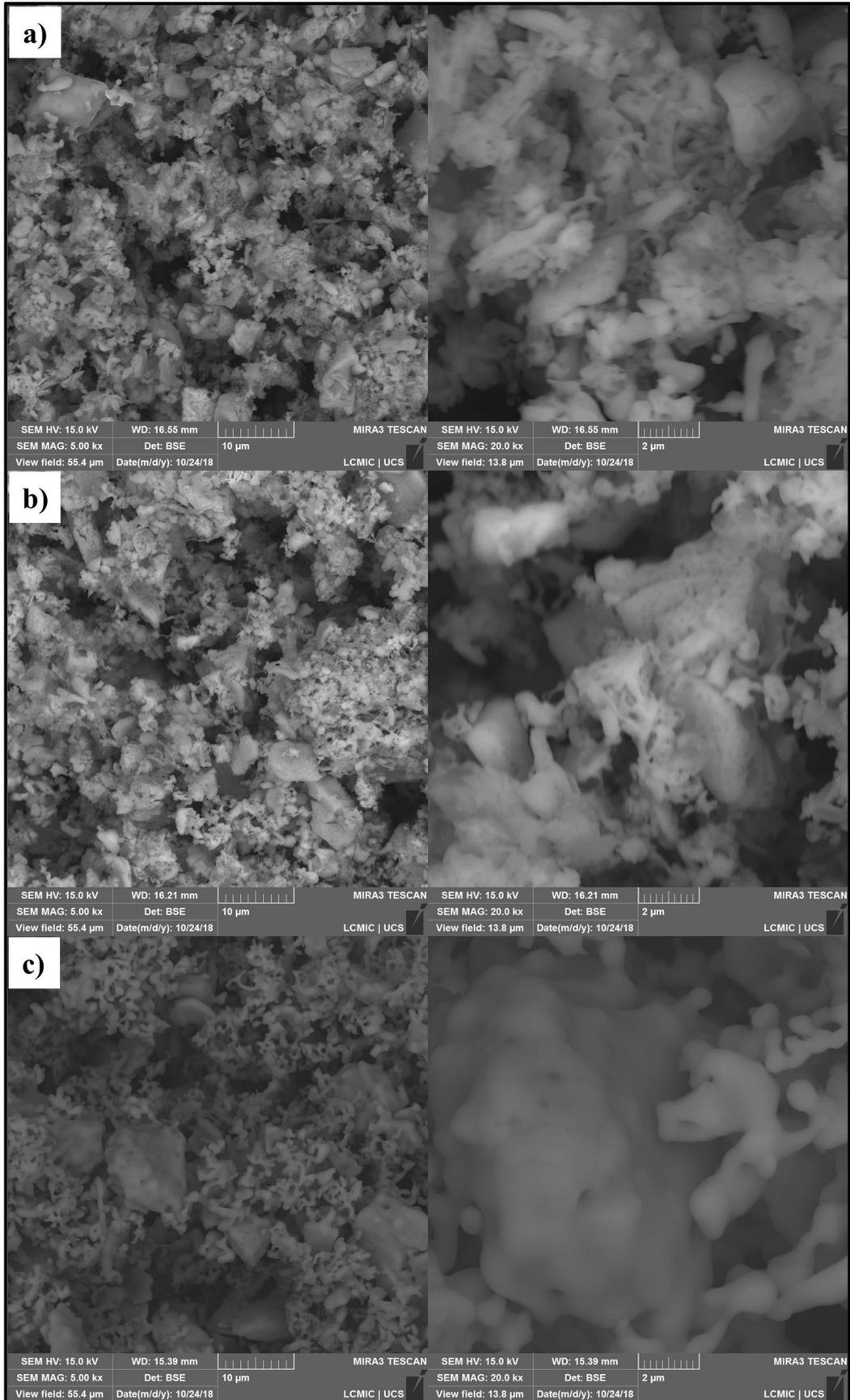


Figura 18. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 5000× (esquerda) e 20000× (direita) para as amostras a) U10/900 b) U10/1050 e c) U10/1200

O código U10/YYY representa a amostra produzida com tempo de ultrassom de 10 min e temperatura de calcinação de YYY

Observa-se na Figura 18a e 18b uma estrutura porosa e heterogênea, com grãos variando de tamanhos inferiores a 1 μm até grão com tamanho de cerca de 10 μm . Na coluna da esquerda são observados poros de grandes dimensões e na coluna da direita são observados poros menores, em escala nanométrica. Ainda, uma pequena redução da porosidade na amostra produzida a 1050 $^{\circ}\text{C}$ foi observada em comparação a amostra produzida a 900 $^{\circ}\text{C}$. Na Figura 18c a aglomeração dos grãos e seus contornos arredondados evidenciam a sinterização do material. Também é possível observar na imagem da direita uma redução drástica da porosidade da amostra produzida a 1200 $^{\circ}\text{C}$ devido à sinterização.

Por fim, devido a presença de quantidades expressivas de outras fases nas amostras sintetizadas a 900 e 1050 $^{\circ}\text{C}$, a amostra produzida a 1200 $^{\circ}\text{C}$ foi utilizada para as etapas seguintes de produção do catalisador. Como o tempo não apresentou influência significativa, a amostra U10/1200, produzida com menor tempo, foi utilizada. Nesta condição de síntese, a maienita apresenta área superficial específica de 2,8 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

A área superficial é uma das principais propriedades avaliadas na escolha de um material como suporte. Apesar do baixo valor de área superficial obtido, a utilização, em processos catalíticos, de maienita com áreas superficiais similares às obtidas neste trabalho foi reportada na literatura. Dong et al. (2007) utilizou uma amostra de maienita com área superficial de 1,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ na reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. A maienita utilizada foi produzida pela mistura dos sólidos CaCO_3 e Al_2O_3 seguida por calcinação a 1350 $^{\circ}\text{C}$. Cucciniello et al. (2017) produziu uma maienita com área superficial de 4,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ usando o método hidrotérmico e utilizou o material para a oxidação catalítica de tricloroetileno.

5.4 SÍNTESE DO CATALISADOR

A influência da utilização de ultrassom na melhora da impregnação do suporte com Ni foi estudada. As amostras foram obtidas por meio do método de impregnação úmida com nitrato de níquel hexahidratado. A Figura 19 apresenta o padrão de difração de raios-X das amostras produzidas com aplicação de ultrassom (USI) e sem aplicação de ultrassom (CHI) após a calcinação. As amostras apresentaram um padrão de difração similar. Além da maienita e outros aluminatos de cálcio (não apontados no difratograma) observados na amostra U10/1200, foi verificada a presença do óxido de níquel (II) que confirma a degradação térmica do nitrato de níquel (II). Não foram observadas outras espécies químicas contendo níquel no difratograma.

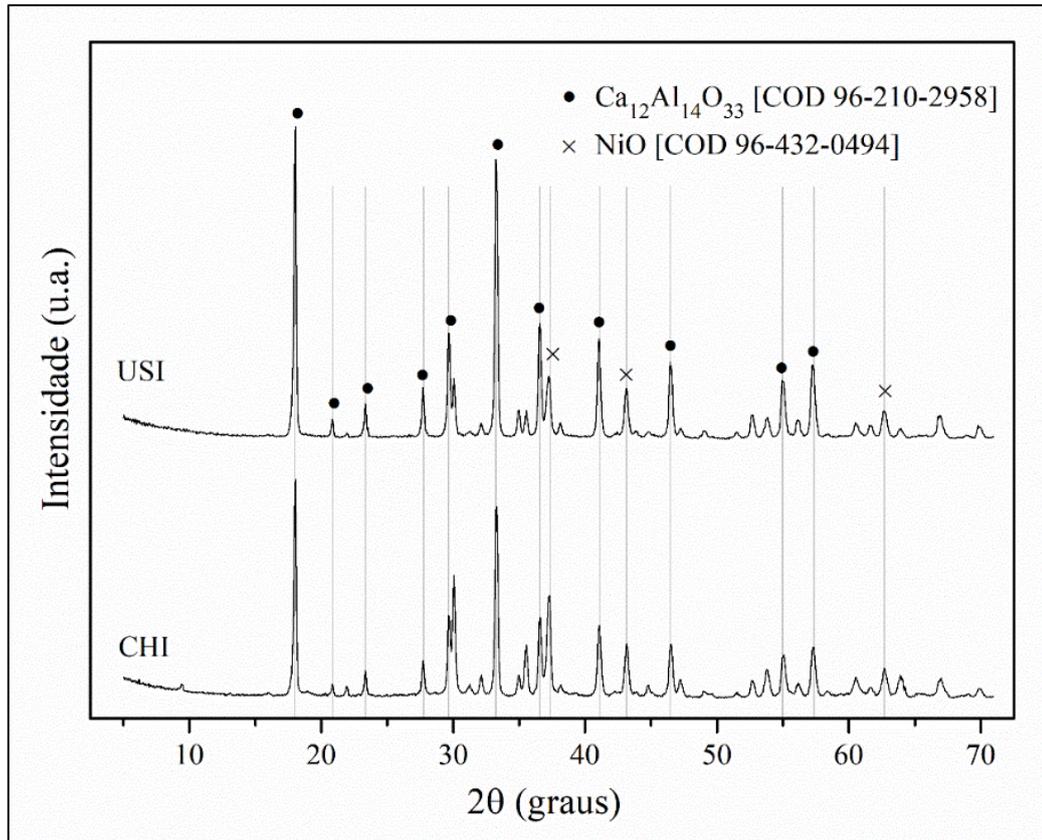


Figura 19. Difratograma do catalisador $\text{NiO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ produzido com (USI) e sem (CHI) aplicação de ultrassom

A Tabela 7 apresenta o tamanho médio do cristalito de NiO, calculado pela equação de Scherrer, e a área superficial específica para as duas amostras. A amostra produzida com aplicação de ultrassom (USI) apresentou um tamanho de cristalito menor em comparação a amostra sem aplicação de ultrassom (CHI). Um tamanho de cristalito menor é um indicativo de uma dispersão maior do NiO no suporte (DENG et al., 2008; MARTAVALTZI; LEMONIDOU, 2010; MONTOYA et al., 2000). De acordo com Deng et al. (2008) e Koo et al. (2008) a maior dispersão do NiO também proporciona um aumento na área superficial do catalisador. Sendo assim, o menor tamanho médio de cristalito de NiO e a maior área superficial específica da amostra USI sugerem que a aplicação de ultrassom melhora a dispersão do níquel no suporte.

Tabela 7. Tamanho dos cristalitos de NiO e área superficial do catalisador $\text{NiO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ produzido com (USI) e sem (CHI) aplicação de ultrassom

Amostra	Tamanho médio do cristalito NiO (nm)	Área superficial pelo método BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CHI	51,9	8,7
USI	46,2	10,8

Destaca-se ainda o aumento da área superficial do material após a impregnação, ou seja, de $2,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $8,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CHI) e $10,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (USI). Um comportamento semelhante foi observado por Proto et al. (2015) na impregnação úmida da maienita com paládio, onde foi observado um aumento de 5,4 para $16,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ após a impregnação. De acordo com os autores, o contato da maienita com água durante a impregnação provocou a formação de espécies hidratadas que aumentaram o teor de fase amorfa no material. Sendo assim, o aumento da área superficial estaria associado ao aumento da fase amorfa e consequentemente diminuição da cristalinidade do suporte. O aumento da área superficial devido a hidratação da maienita também foi observado por Savuto et al. (2017). As imagens de FEG-MEV das amostras CHI e USI estão apresentadas na Figura 20.

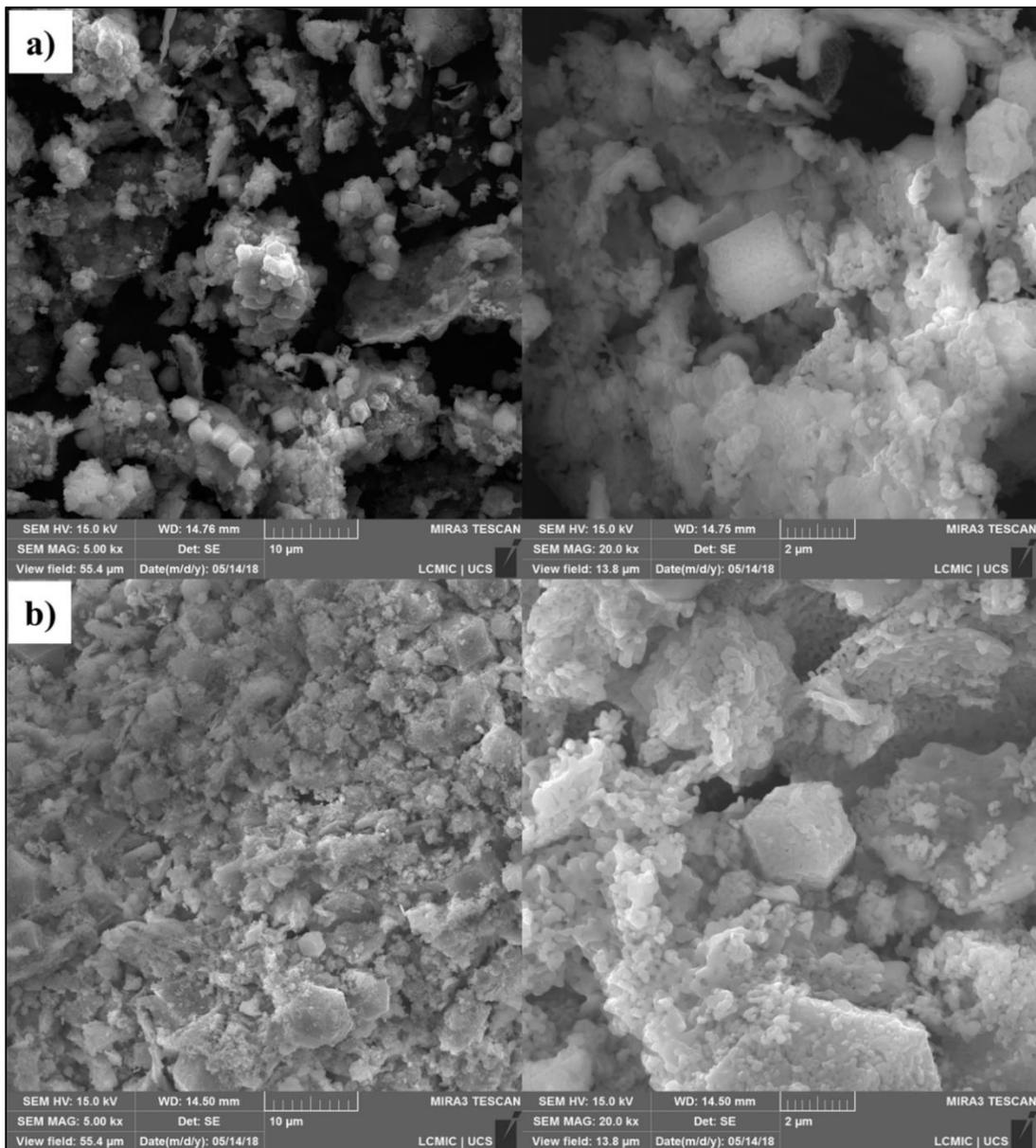


Figura 20. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 5000× (esquerda) e 20000× (direita) para as amostras produzidas a) sem ultrassom (CHI) e b) com ultrassom (USI)

Observa-se que a aplicação de ultrassom resulta em aglomerados maiores, devido a maior dispersão e conseqüente maior interação entre as partículas. Houve também a alteração na estrutura do material com aparecimento de pequenas estruturas cúbicas de maienita. A cristalização da maienita em cubos similares foi reportada por Savuto et al. (2017) e Rashad, Mostafa e Rayan (2016). Após a impregnação do suporte de maienita com NiO, Savuto et al. (2016) observaram o depósito de pequenos grãos de NiO, com dimensão menor que 1 μm , na superfície da maienita. Já Li, Hirabayashi e Suzuki (2009a) observaram a deposição de grãos de NiO aproximadamente esféricos com dimensões entre 0,1 e 0,3 μm . A deposição dos grãos de NiO não ficou evidente nas micrografias das amostras CHI e USI.

O mapa da distribuição de níquel no suporte está apresentado pela Figura 21. A partir do mapa apresentado pode-se observar uma distribuição homogênea do níquel na amostra USI. Já a amostra CHI apresentou uma distribuição mais desuniforme do níquel, com pequenas regiões de maior concentração de níquel e outras regiões com menor concentração do metal. Desta forma, a dispersão das partículas causada pela ação do ultrassom melhora a distribuição do níquel no suporte.

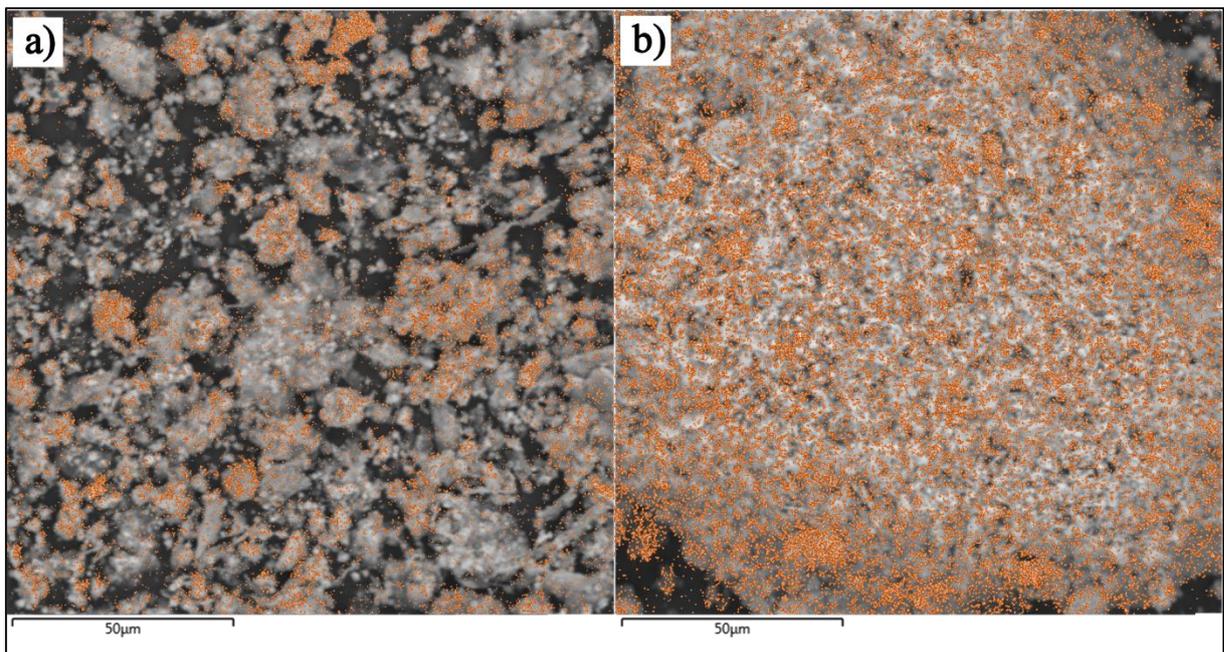


Figura 21. Mapa de distribuição do elemento Ni por EDS sobre micrografia FEG-MEV para as amostras a) CHI e b) USI

A redução do níquel (II) das amostras foi estudada por meio da análise de redução a temperatura programada (TPR). A Figura 22 apresenta o consumo de H_2 na análise para as amostras CHI e USI. Sabe-se que quanto maior for a temperatura de redução, maior a interação das espécies contendo o elemento Ni com o suporte (DI GIULIANO et al., 2017). A

deconvolução dos picos foi realizada com uma função Gaussiana e auxílio do software Origin 8.1.

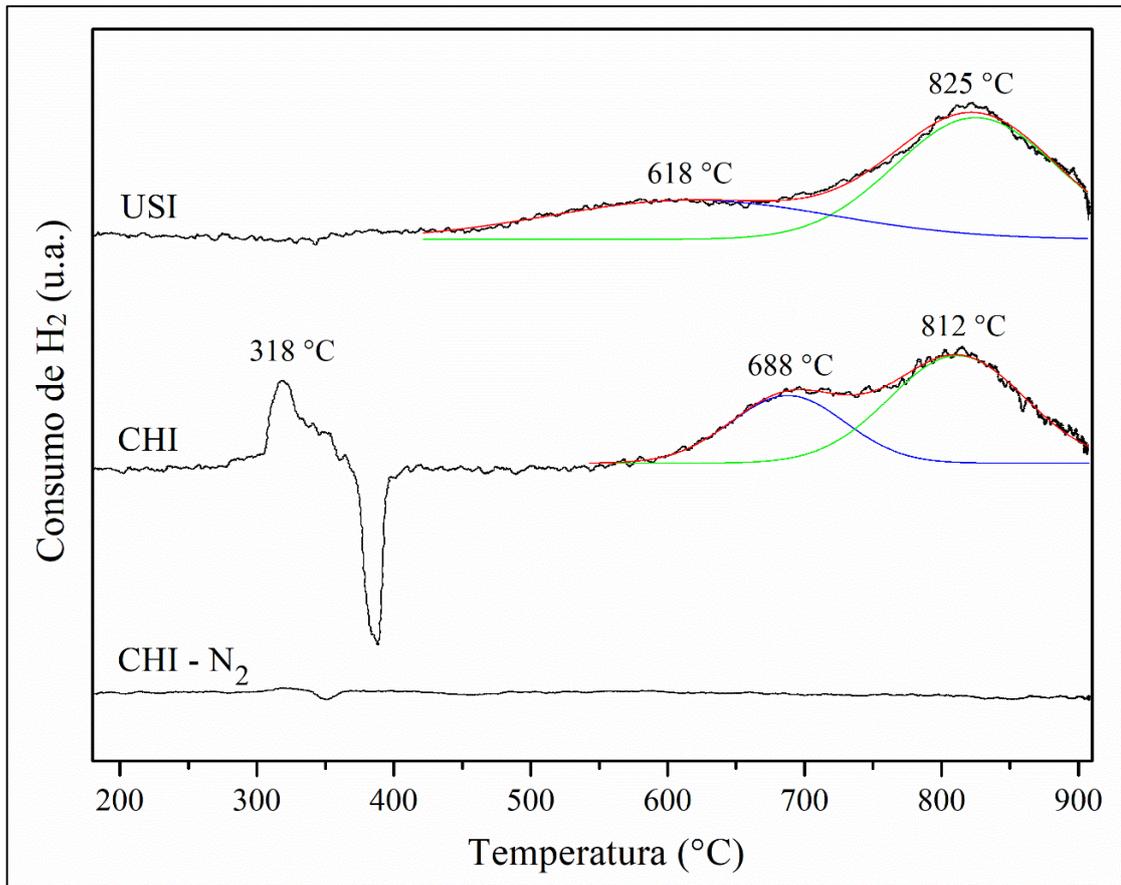


Figura 22. Perfis de redução a temperatura programada com H₂ das amostras produzidas com ultrassom (USI) e sem ultrassom (CHI); a curva CHI - N₂ representa uma análise conduzida apenas com N₂

A redução do NiO livre acontece em baixas temperaturas, na faixa de 310 a 330 °C (PINO et al., 2011; SCHEFFER; MOLHOEK; MOULIJN, 1989). Sendo assim, o primeiro pico observado na amostra CHI pode ser atribuído a redução da espécie NiO com baixa interação com o suporte de maienita. Sítios ativos com menor interação com o suporte são mais propensos a desativação por sinterização. Os picos de redução nas temperaturas de 618 e 688 °C podem ser atribuídos ao NiO disperso com interação forte com o suporte (CHU; YANG; LIN, 2001). Em temperaturas acima de 800 °C ocorre a redução do Ni presente na fase tipo espinélio NiAl₂O₄ (CESÁRIO et al., 2015), que dificilmente é observada na análise de DRX (DI GIULIANO et al., 2018). De acordo com Savuto et al. (2018), a formação de NiAl₂O₄ acontece apenas na superfície do suporte. Sendo assim, não existem estruturas desenvolvidas tridimensionalmente para serem observadas por DRX.

De acordo com Yang et al. (2004), a presença de picos abaixo de 500 °C pode ser atribuída à redução de partículas de NiO pouco distribuídas, ao passo que picos entre 500 e 800 °C são atribuídos ao NiO bem disperso no suporte. Desta forma, a análise de TPR

corroborou com as observações anteriores de que a aplicação de ultrassom melhora a dispersão do metal no suporte de maienita. Desta forma, a amostra USI foi selecionada para ser reduzida e utilizada nos testes de craqueamento catalítico.

Além dos picos discutidos é notável a presença de um pico atípico negativo em 390 °C para a amostra CHI. A análise foi repetida e o mesmo resultado foi obtido. Na configuração utilizada, um pico negativo indica um aumento na concentração de H₂ nesta temperatura. Uma análise foi conduzida apenas com N₂ (curva CHI-N₂ da Figura 22) para verificar se o H₂ seria produto da degradação da amostra, e o pico não foi observado. A presença de um pico semelhante é característica de catalisadores de paládio suportado, já que este metal tem capacidade de absorver H₂ a temperatura ambiente, em pressões parciais de H₂ acima de 1,3 kPa, para formação do hidreto de paládio (AMORIM; KEANE, 2008; CÁRDENAS-LIZANA; GÓMEZ-QUERO; KEANE, 2008). Durante o aquecimento o hidreto de paládio é decomposto e H₂ é liberado dando origem a um pico negativo.

Gobara (2012) verificou um pico semelhante em 400 °C em uma análise de TPR para uma amostra de NiO suportado em aluminossilicato. De acordo com autor, o pico está associado ao fenômeno de espalhamento de hidrogênio (*spillover*). Após a redução do NiO, o H₂ adsorvido pelo Ni metálico é dissociado e pode se espalhar para a estrutura do suporte, sendo armazenado temporariamente na estrutura. Embora pouco comum o espalhamento de H₂ em NiO, Takeguchi, Furukawa e Inoue (2001) também reportaram o fenômeno para NiO suportado em CeO₂-ZrO₂.

5.4.1 Ativação do catalisador NiO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ com H₂

A Figura 23 apresenta a amostra USI após o processo de redução do níquel. Os aluminatos de cálcio Ca₃Al₂O₆ e CaAl₂O₄ estão presentes em todas as amostras e não foram apontados nos difratograma.

Através do difratograma fica evidente que a redução do NiO para Ni metálico foi eficiente. Ainda, por meio do difratograma observa-se que o suporte mantém um padrão de difração similar nas diferentes etapas ao longo da produção do catalisador, apenas com alterações referentes às espécies contendo níquel. A diminuição na intensidade dos picos relativos a maienita é um indicativo de diminuição da cristalinidade, e conseqüente aumento de fase amorfa, que tem como conseqüência o aumento da área superficial do material impregnado, conforme discutido anteriormente.

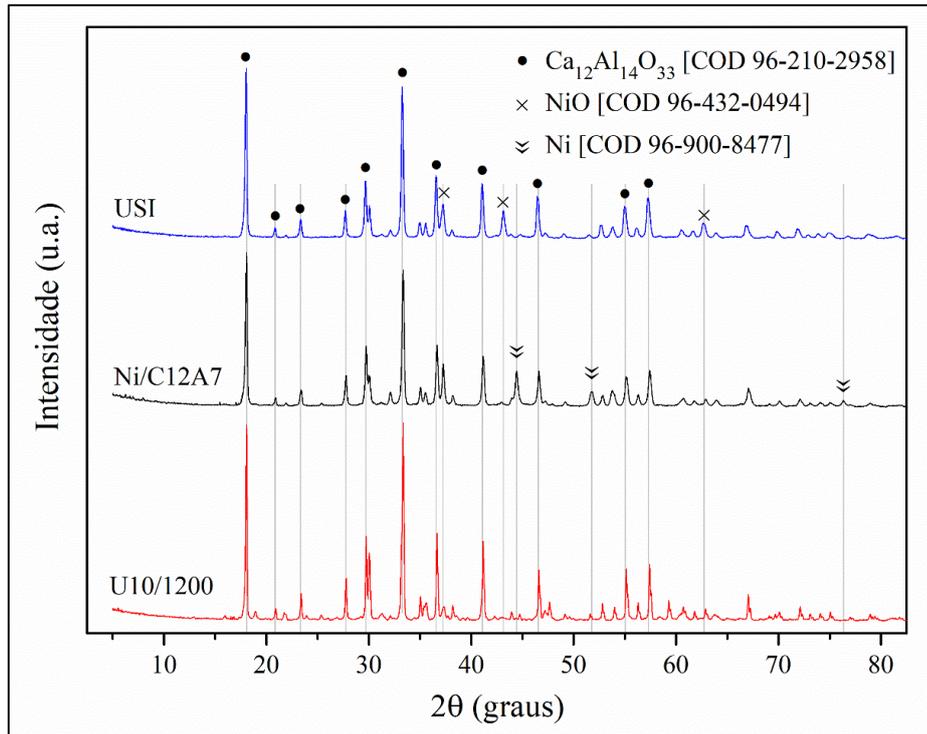


Figura 23. Análise de DRX do catalisador reduzido $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (Ni/C12A7) em comparação as amostras USI e U10/1200

A Figura 24 apresenta a isoterma de adsorção de N_2 no catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. De acordo com a classificação proposta por Brunauer et al. (1940), o catalisador apresentou uma isoterma de adsorção do tipo II, característica de materiais macroporosos, que permitem a adsorção em multicamada sem um limite definido (ROUQUEROL et al., 2013). De acordo com Thomas e Crittenden (1998), a isoterma do tipo II é também característica de materiais que contém uma distribuição de tamanho de poros ampla.

Observa-se na distribuição de tamanho dos poros do catalisador (Figura 24b) que os poros do material estão compreendidos majoritariamente na região acima de 4 nm de raio, já que os poros menores que 4 nm apresentam uma contribuição pequena no volume total, apresentado pela curva preta. A Tabela 8 apresenta as propriedades físicas do catalisador produzido. De acordo com seu tamanho médio de poros (18,3 nm) o catalisador pode ser caracterizado como mesoporoso. Apesar disso, sabe-se que o catalisador apresenta uma microporosidade intrínseca devido a presença das cavidades de 0,4 nm de diâmetro em sua estrutura (EUFINGER et al., 2015). Sabe-se que o tamanho dos poros influencia nas reações catalíticas já que determina o tamanho dos reagentes e produtos que podem entrar e sair dos sítios ativos do catalisador. Compostos como o tolueno e fenol apresentam tamanho molecular de 0,70 e 0,66 nm, respectivamente (SHEN et al., 2016; VAN DER BRUGGEN et al., 1999). Sendo assim, toda área superficial do catalisador, incluindo a interna, é relevante para as reações de craqueamento.

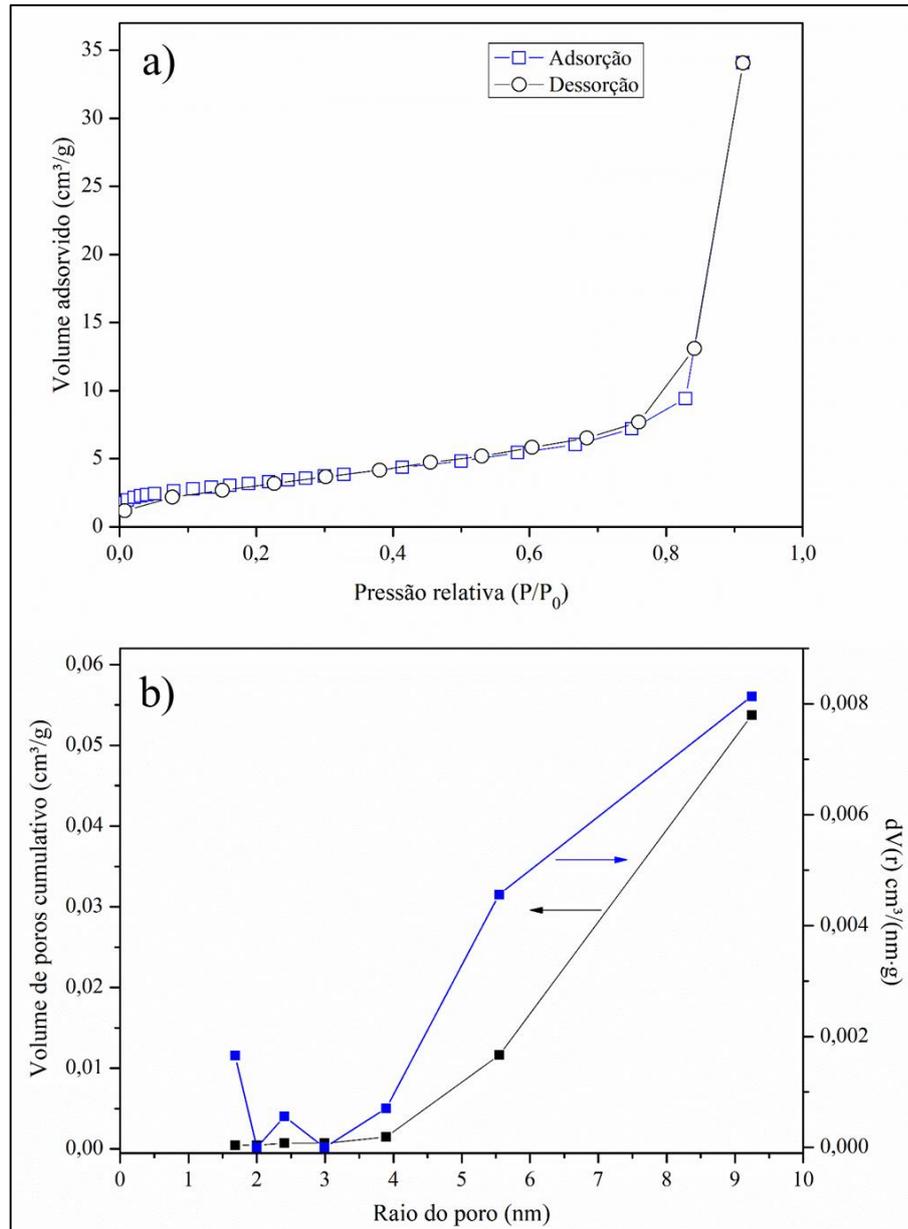


Figura 24. a) isoterma de adsorção de N₂ e b) distribuição dos tamanhos dos poros pelo método BJH do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

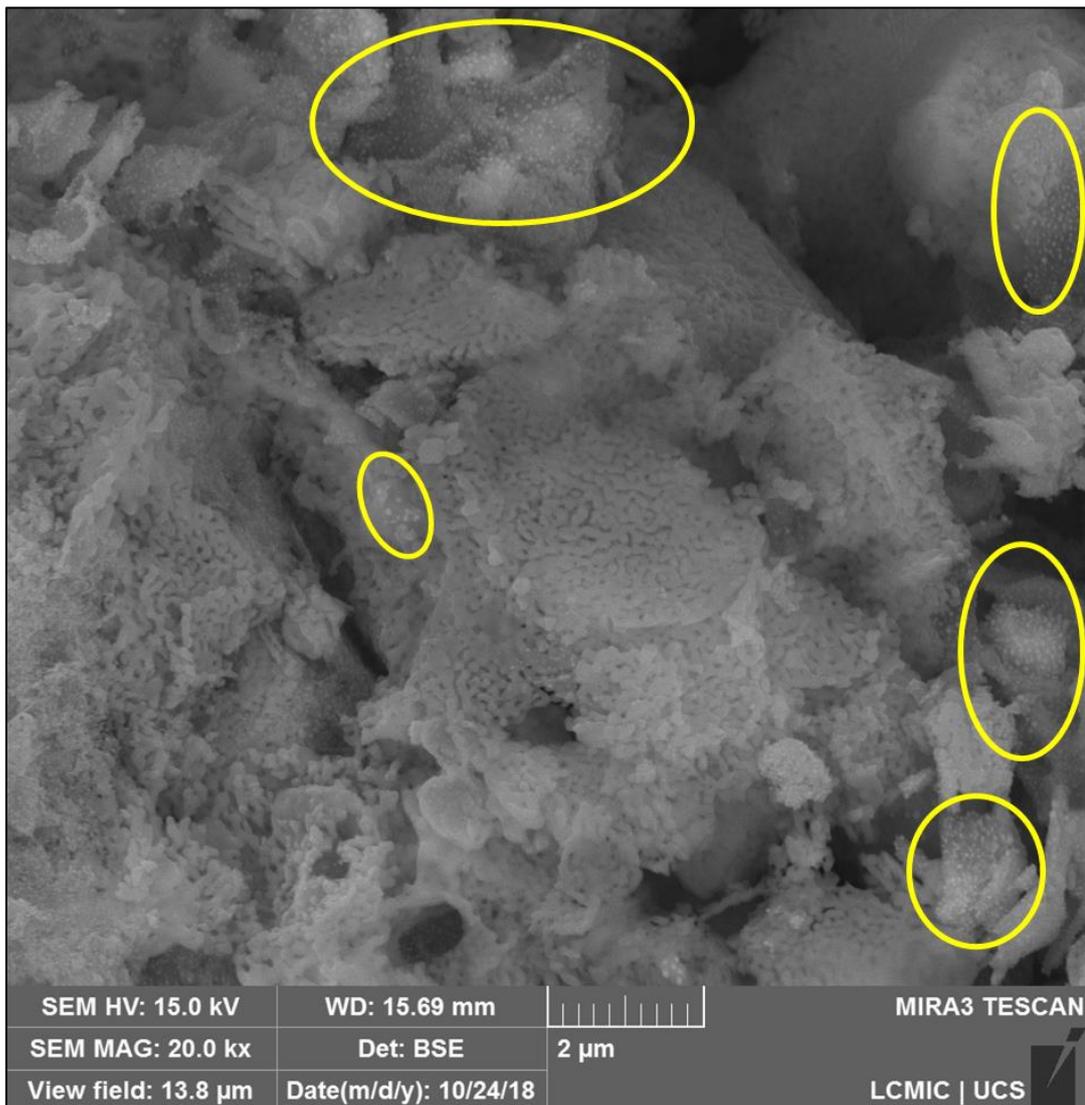
Assim como o padrão de difração de raios X, as propriedades físicas apresentadas na Tabela 8 permaneceram similares após a redução do catalisador. Em comparação a outros catalisadores semelhantes encontrados na literatura, o catalisador produzido apresentou propriedades similares ao catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ produzido por Di Carlo et al. (2015) a partir de alumina e acetato de cálcio e impregnado com níquel por meio de impregnação úmida. Savuto et al. (2018) utilizaram um catalisador de maienita produzida a partir de reação em estado sólido de alumina e carbonato de cálcio misturados em um moinho planetário de bolas. O catalisador foi impregnado com níquel para reforma a vapor de alguns compostos do alcatrão de biomassa. Os autores obtiveram aproximadamente o dobro da área superficial e do volume total de poros em relação ao catalisador desenvolvido no presente trabalho.

Tabela 8. Propriedades físicas do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ em comparação a catalisadores similares

Fonte	Presente trabalho		Di Carlo et al. (2015)	Savuto et al. (2018)
	NiO/C12A7 (USI)	Ni/C12A7	Ni/C12A7	NiO/C12A7
Área superficial específica (m ² ·g ⁻¹)	10,8	11,5	9,2	20,7
Diâmetro médio de poros (nm)	18,1	18,3	20,5	-
Volume total de poros (cm ³ ·g ⁻¹)	0,05	0,05	0,06	0,11

¹todos os catalisadores apresentados possuem teor de Ni de 5% m/m

A partir da imagem de FEG-MEV, apresentada pela Figura 25, é possível observar a presença de pontos brancos de Ni recobrindo a superfície da maienita. Os pontos apresentam dimensão inferior a 0,1 µm e estão bem dispersos sobre as superfícies do suporte.

**Figura 25.** Imagem de FEG-MEV com aumento de 20000× do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

O mapa da distribuição química dos elementos detectados por EDS da pastilha produzida com o catalisador está apresentado na Figura 26. Observa-se uma distribuição homogênea de todos os elementos no material e uma concentração mais elevada dos elementos constituintes do suporte de maienita. O níquel apresenta-se bem disperso no suporte e outros 3 elementos (magnésio, silício e carbono) foram detectados como impurezas do catalisador.

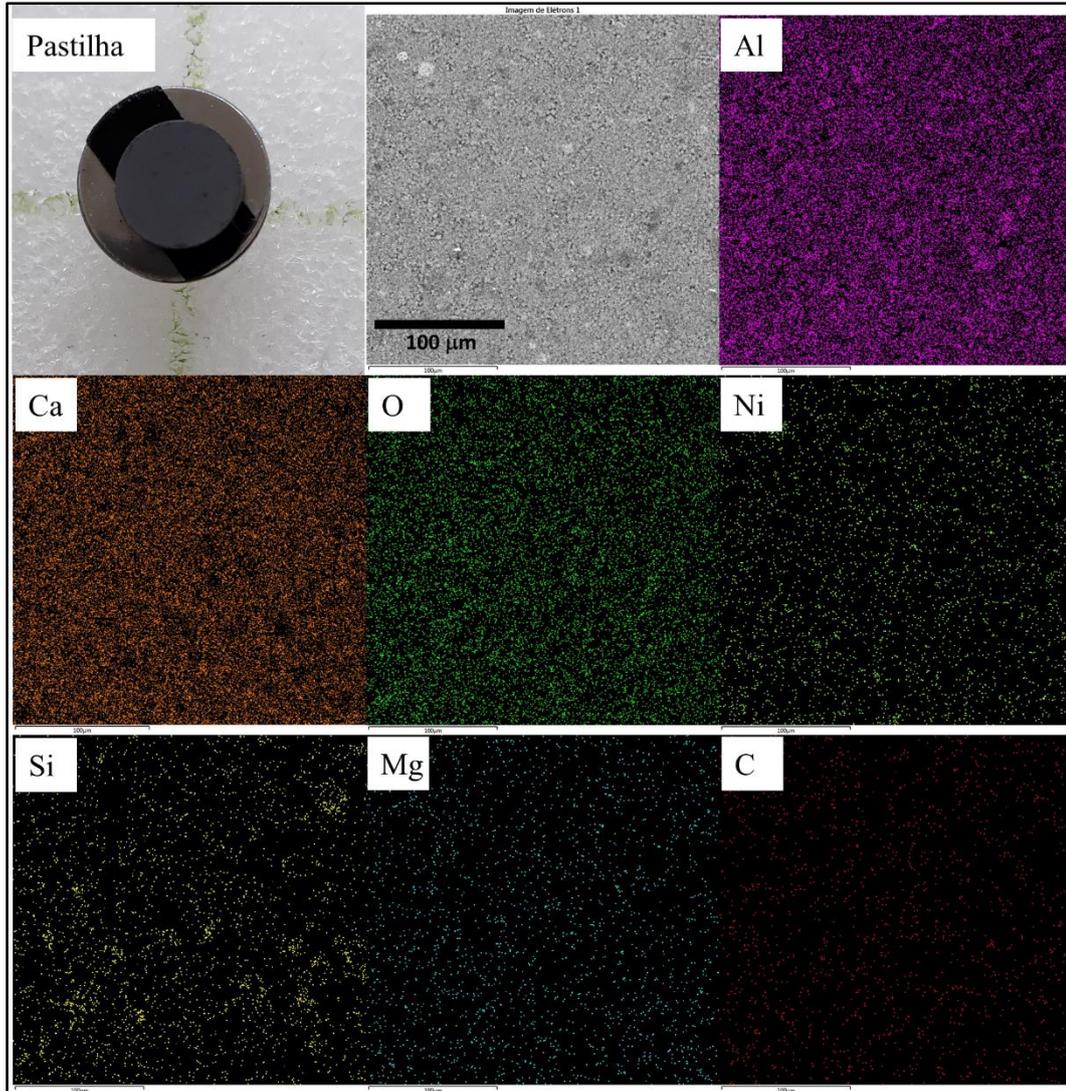


Figura 26. Mapa de distribuição dos elementos por EDS para o catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

A Tabela 9 apresenta a concentração dos elementos obtida na análise de EDS. O oxigênio apresentou uma concentração próxima a teórica, ao passo que cálcio e alumínio apresentaram uma concentração ligeiramente inferior devido a presença de impurezas. Entretanto, a razão mássica Ca/Al obtida de 1,2 foi similar a teórica de 1,3. Ainda, a concentração de níquel satisfatoriamente próxima a 5% indica o sucesso na impregnação do suporte. Entre as impurezas observadas, destaca-se a presença de carbono em elevada concentração, que pode estar presente na forma de carbonato de cálcio ou magnésio, e silício provavelmente na forma de SiO_2 (SALOMÃO et al., 2016).

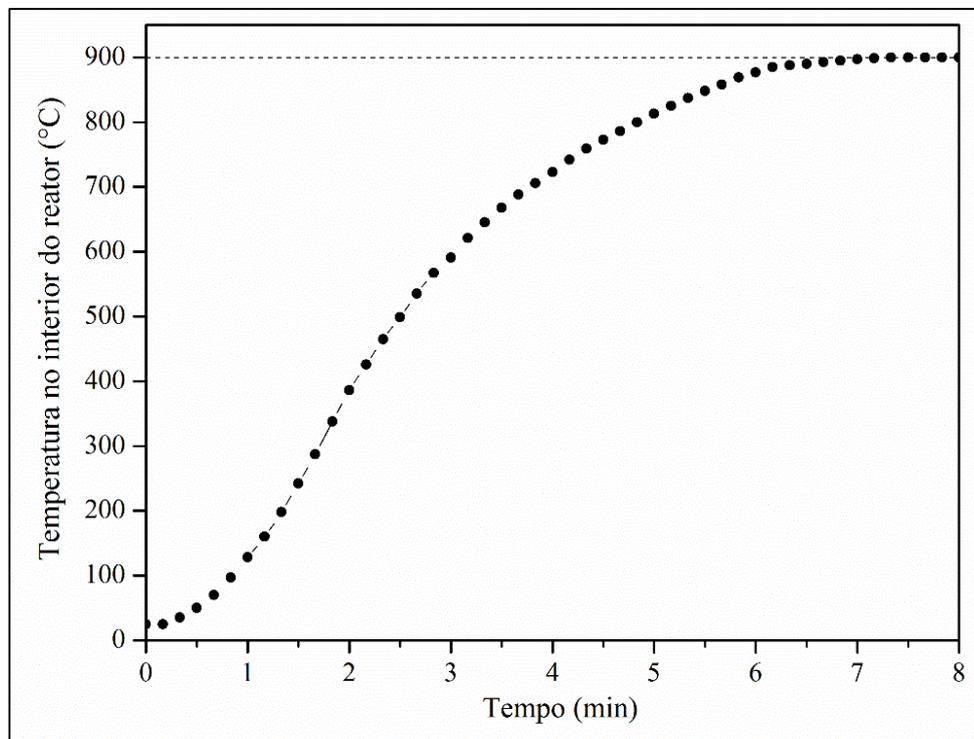
Tabela 9. Concentração dos elementos por EDS no catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

Elemento	O	Ca	Al	C	Ni	Si	Mg
Concentração (% m/m)	36,4	27,8	23,3	6,4	4,9	0,8	0,4
Concentração teórica (% m/m)	36,2	32,9	25,9	0	5,0	0	0

5.5 GASEIFICAÇÃO COM CO₂

5.5.1 Gás combustível

Todos os experimentos realizados apresentaram uma conversão de capim elefante superior a 97%, o que permite uma comparação satisfatória dos dados. A variação da temperatura interna do tubo contendo capim elefante após sua inserção no forno está apresentada pela Figura 27. A temperatura interna do tubo levou aproximadamente 6 min para atingir a temperatura final de gaseificação de 900 °C, o que representa uma taxa de aquecimento média de cerca de 130 °C·min⁻¹. O perfil da temperatura interna em todos os experimentos foram similares ao apresentado na Figura 27.

**Figura 27.** Perfil de temperatura (taxa de aquecimento) do reator na gaseificação

A produção de gás a partir das 3 condições estudadas está apresentada na Figura 28. A terminologia utilizada está de acordo com o apresentado pela Tabela 4. Observa-se um

acrécimo da produção de gás nas condições estudadas. O pequeno aumento na produção de gás entre C1 e C2 pode ser atribuído ao craqueamento térmico proporcionado pelo aumento do tempo de residência dos vapores a 900 °C com a adição do reator secundário vazio.

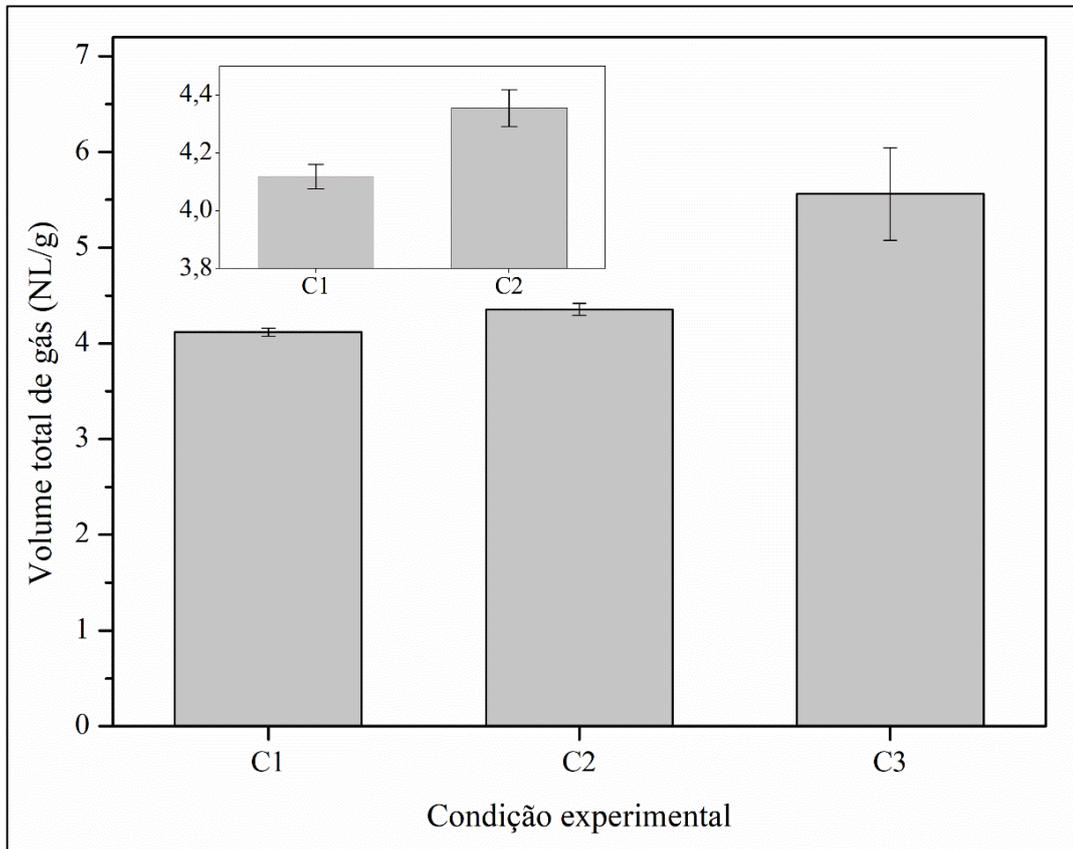


Figura 28. Volume total de gás produzido nos experimentos de gaseificação
C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

Sabe-se que temperatura superiores a 1100 °C são necessárias para um craqueamento eficiente do alcatrão (SUTTON; KELLEHER; ROSS, 2001), sendo assim o pequeno aumento na produção de gás refere-se ao craqueamento de uma pequena parte do alcatrão produzido. Já o acréscimo mais pronunciado observado entre as condições C2 e C3, ocorre devido ao craqueamento do alcatrão pelo catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Considerando os valores médios observados nos experimentos, um aumento de 28% no volume total de gás foi obtido com a presença do catalisador.

A Figura 29 apresenta a vazão média de gás produzido em determinados intervalos de tempo. A vazão atinge valores máximos próximo a 2 min de experimento, quando o reator está a aproximadamente 400 °C. A quantidade de catalisador foi calculada a partir da vazão máxima de 4 L·min⁻¹ obtida para condição C2. A partir da Equação 24, considerando um valor de GHSV de 10.000 h⁻¹ a quantidade de catalisador foi calculada em 24 mL, equivalente a aproximadamente 7,3 g.

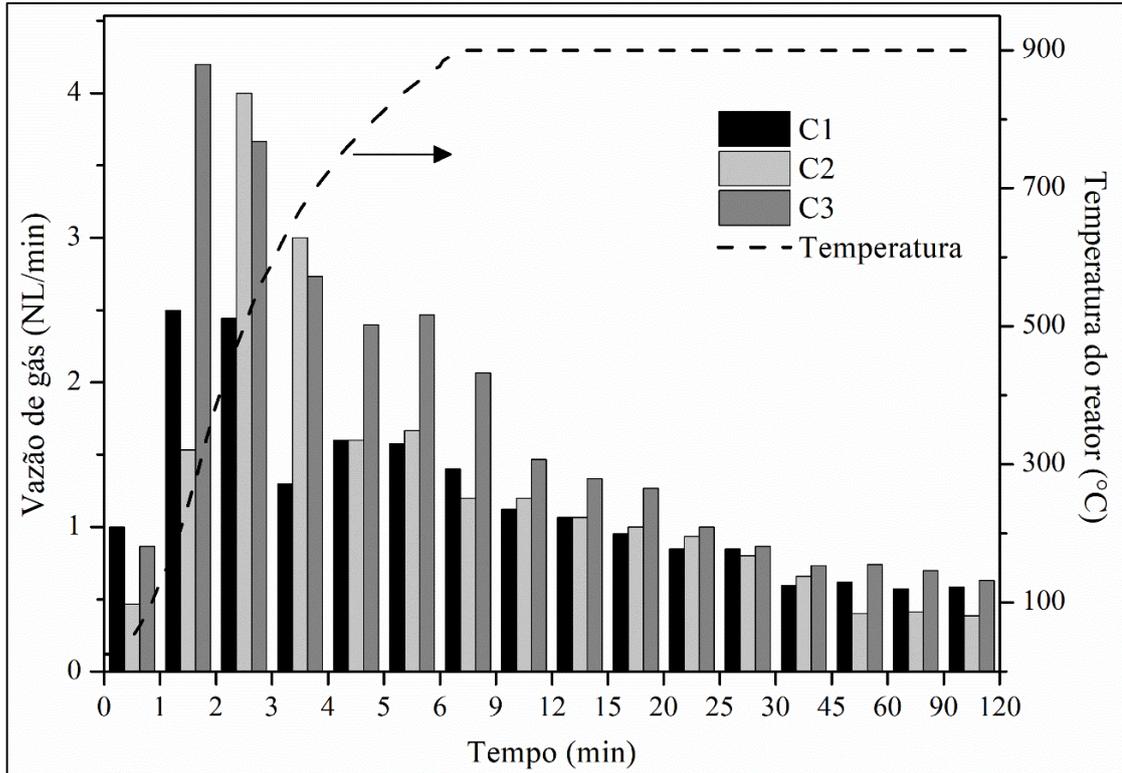


Figura 29. Vazão média de gás produzido nos intervalos de tempo analisados
C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

O catalisador proporcionou um aumento na vazão de gás produzido na parte inicial do experimento, devido ao craqueamento do alcatrão. A rápida desvolatilização da matéria orgânica está associada a elevada taxa de aquecimento, já que o reator passa de cerca de 100 até 800 °C entre 1 e 5 min de experimento. Após cerca de 20 min de experimentos a reação predominante é a gaseificação do sólido carbonoso com CO₂ no interior do primeiro reator e o catalisador não tem mais influência na vazão produzida.

A Figura 30 apresenta os volumes de H₂, CO, CH₄ e C_xH_y produzidos nas diferentes condições estudadas. Como o CO₂ foi adicionado ao processo como agente de gaseificação não há como classificar o CO₂ efluente do processo como gás produzido ou parte da alimentação não reagida (SADHWANI; ADHIKARI; EDEN, 2016). Desta forma, os dados referentes ao CO₂ não foram apresentados. Considerando os desvios obtidos, não foi possível diferenciar a produção dos gases para as condições C1 e C2. A partir do observado pode-se constatar que o craqueamento térmico a 900 °C proporciona uma alteração da composição do alcatrão sem um aumento notável na produção de gás. A concentração de hidrocarbonetos leves no gás (C₂ - C₄) ficou abaixo de 0,3% v/v para todos os experimentos.

Xue et al. (2014) estudaram a gaseificação de pellets de capim *Miscanthus x giganteus* previamente torreficados a 250 °C. A torrefação foi realizada com o objetivo de remover voláteis e evitar a formação de alcatrão na gaseificação. A gaseificação foi realizada com ar,

em uma razão de equivalência de 0,21, na temperatura de 850 °C sem utilização de catalisadores. Os rendimentos obtidos foram de 0,22 NL_{H2}/g_{biomassa} e 0,37 NL_{CO}/g_{biomassa}. Apesar da diferença no agente de gaseificação, os resultados da produtividade de H₂ sem utilização de catalisador foi similar ao obtido por Xue et al. (2015), já que ambos os agentes não adicionam hidrogênio ao processo. Entretanto, a gaseificação com CO₂ proporcionou uma produção de CO superior devido principalmente a reação apresentada pela Equação 2 (reação de Boudouard).

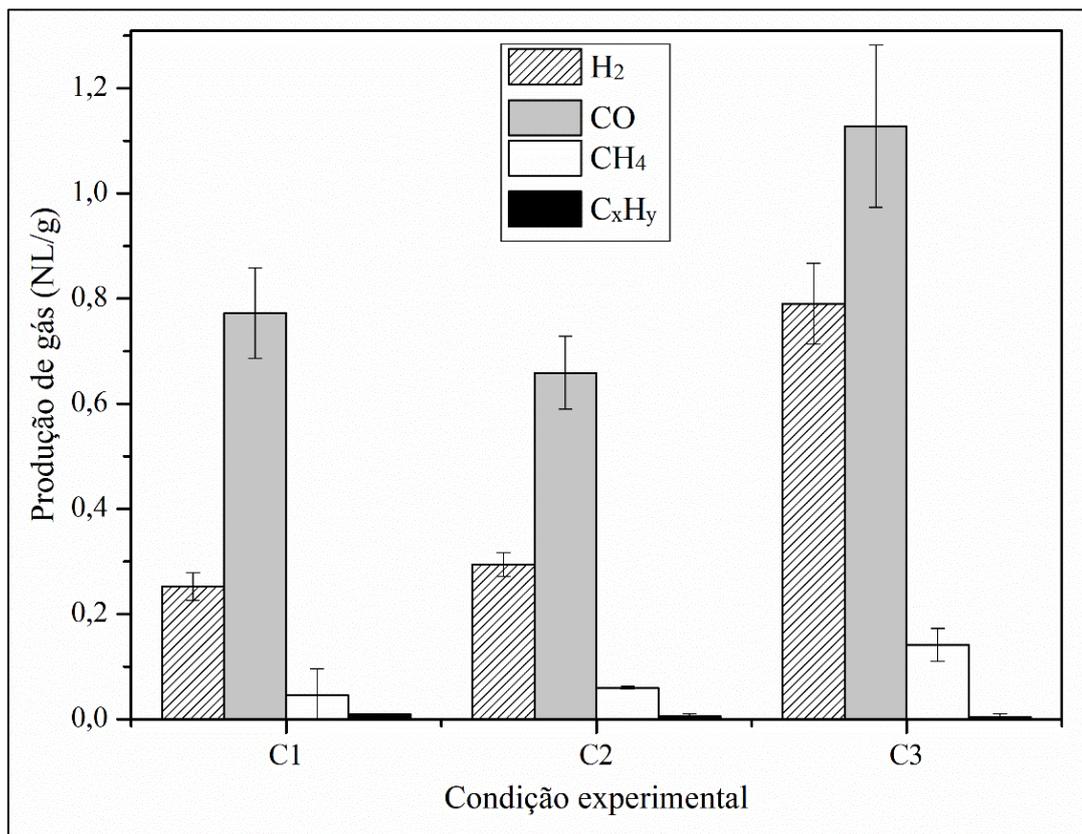


Figura 30. Produção de H₂, CO, CH₄ e C_xH_y nas diferentes condições estudadas
C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

Sadhwani et al. (2016) em seus estudos de gaseificação de madeira de pinus com CO₂ em um reator fluidizado sem utilização de catalisadores obtiveram rendimentos de 0,22 NL_{H2}/g_{biomassa}, 0,34 NL_{CO}/g_{biomassa} e 0,14 NL_{CH4}/g_{biomassa}. Os resultados de produtividade de H₂ deste trabalho são similares aos apresentados pelo estudo. A maior produtividade de CO obtida está associada a elevada conversão do capim elefante obtida. Na fase final da gaseificação, o sólido carbonoso formado após a desvolatilização do material é gaseificado de acordo com a reação de Boudouard (Equação 2) produzindo CO. Sadhwani et al. (2016) conduziram a reação em um reator contínuo, onde o char foi continuamente retirado e um rendimento de 12,9% m/m de char foi obtido.

Garcia et al. (2001) estudaram a gaseificação de serragem de pinus com CO_2 diluído em N_2 em um reator de leito fluidizado com leito constituído por um catalisador Ni/Al misturado com areia. A gaseificação foi conduzida na temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ e com uma razão CO_2/C de 2,34. Os autores obtiveram um aumento do rendimento de H_2 e CO com a utilização do catalisador, alcançando valores de $0,64\text{ NL}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{biomassa}}$, $1,02\text{ NL}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{biomassa}}$. Os autores observaram ainda uma redução no rendimento de CH_4 , que foi atribuída a reação de reforma a seco do metano.

O craqueamento catalítico proporcionou um aumento significativo na produção de H_2 , CO e CH_4 . Observa-se um aumento mais pronunciado do H_2 em relação aos outros gases. Em comparação aos valores médios obtidos para C2, o catalisador proporcionou um aumento de 168% da produção de H_2 , 71% de CO e 136% de CH_4 .

Segundo Shen et al. (2019), a produção de metano está associada ao craqueamento do grupo metoxilo ($-\text{O}-\text{CH}_3$) durante a pirólise em temperaturas abaixo na faixa de 200 a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar da celulose e hemicelulose também participarem da produção de metano, a lignina apresenta a maior participação devido a maior quantidade de grupos metoxilo (YANG et al., 2007). O aumento da produção de metano na reforma catalítica do alcatrão está associado a reação de craqueamento (Equação 19) e reação de hidrodessalquilação (Equação 22).

De acordo com a literatura, o catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ apresenta elevada seletividade para H_2 na reforma a vapor de alcatrão de biomassa (DE CAPRARIIS et al., 2017; LI; HIRABAYASHI; SUZUKI, 2009b), atribuída a atividade catalítica do material na reforma a vapor do metano (DI CARLO et al., 2015). Entretanto, com a utilização de CO_2 como agente gaseificante, um aumento da produção de metano foi observado indicando uma menor seletividade para H_2 . Considerando o aumento de hidrogênio elementar na fase gás proporcionado pelo catalisador, 75% foi liberado na forma de H_2 e 25% na forma de CH_4 .

No início da gaseificação, a produção de CO está associada principalmente ao craqueamento do grupo carbonila presente na celulose (YANG et al., 2007) e da cisão da ligação éter na lignina (SHEN et al., 2019) ao passo que a produção de H_2 está associada principalmente ao craqueamento da lignina (DE CONTO et al., 2016; SHEN et al., 2019). Com a utilização de catalisador, o aumento de H_2 e CO observado é atribuído a reação de reforma a seco do alcatrão, apresentada pela Equação 18. Com o uso de catalisador, um aumento na razão H_2/CO de 0,44 (C2) para 0,70 (C3) foi obtido. De acordo com Renganathan et al. (2012), a razão H_2/CO pode variar de 1 até valores inferiores a 0,6 para gaseificação com CO_2 . Já Zanoteli, Freitas e Silva (2014) reportaram que valores de H_2/CO na faixa 0,4 e 1,5 são tipicamente obtidos para gaseificação com CO_2 . A razão H_2/CO obtida está de acordo com o reportado na literatura.

O gás de síntese produzido não se adequa ao processo de Fischer-Tropsch para produção de produtos químicos, já que este requer uma razão H_2/CO de cerca de 2 (HUFFMAN, 2013; ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014). Entretanto, o gás de síntese com uma razão H_2/CO próxima a 1 pode ser utilizado em uma série de aplicações, como em processos de hidroformilação (HAUMANN et al., 2007), produção de dimetil éter (DME) (LIMA, 2014), produção de isobuteno (WU et al., 2019) e produção de formaldeído (BAHMANPOUR; HOADLEY; TANKSALE, 2015). Além disso, um gás com baixa razão H_2/CO pode ser utilizado como gás redutor para produção de ferro de redução direta (*DRI - Direct Reduced Iron*) (KURUNOV, 2010). A Figura 31 apresenta a taxa de produção dos gases para as condições estudadas.

Conforme a Figura 28, independente da condição experimental as taxas de produção dos gases H_2 e CH_4 são mais elevadas na etapa inicial do processo de gaseificação. Nos experimentos conduzidos na presença de catalisador (C3) o aumento da taxa de produção de H_2 e CH_4 está associado ao craqueamento do alcatrão formado na pirólise a temperaturas moderadas (300 - 700 °C). A taxa de produção de CO permanece relativamente constante por um período maior de reação ($t < 45$ min) e está associada a reação heterogênea gás-sólido de Boudouard. Observa-se que o craqueamento do alcatrão pelo catalisador $Ni/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ provocou um aumento na taxa de produção de todos os gases. O aumento foi mais pronunciado no início do experimento, quando o alcatrão foi produzido devido a desvolatilização da matéria orgânica. O aumento nas taxas de produção foi mais expressivo para o H_2 , onde observa-se um aumento de cerca de 0,5 para $1,75 \text{ mmol}_{H_2} \cdot \text{min}^{-1} \text{g}_{\text{biomassa}}^{-1}$ na fase inicial da gaseificação ($t < 9$ min) com a utilização do catalisador.

A Figura 32 apresenta o poder calorífico superior (PCS) e a eficiência de gás frio das condições estudadas. Eficiências de gás frio superiores a 100% foram obtidas, significando que a energia contida no gás produzido é maior que a energia presente na biomassa (DASCOMB; KROTHAPALLI; FAKHRAI, 2013). Isso é possível quando as reações envolvidas na gaseificação são majoritariamente endotérmicas, como acontece com a gaseificação com vapor de água (SAKAI; NAKAGAWA, 2017) e dióxido de carbono. O poder calorífico superior obtido sofreu um acréscimo de cerca de 3,5 para $5,5 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ com a utilização do catalisador. O aumento do poder calorífico está associado ao aumento da concentração dos gases combustíveis no gás produzido, principalmente H_2 e CO. O aumento da produção de metano também contribuiu para o aumento do poder calorífico já que o composto apresenta um elevado poder calorífico ($39,8 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$) quando comparado ao H_2 ($12,8 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$) e CO ($12,6 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$).

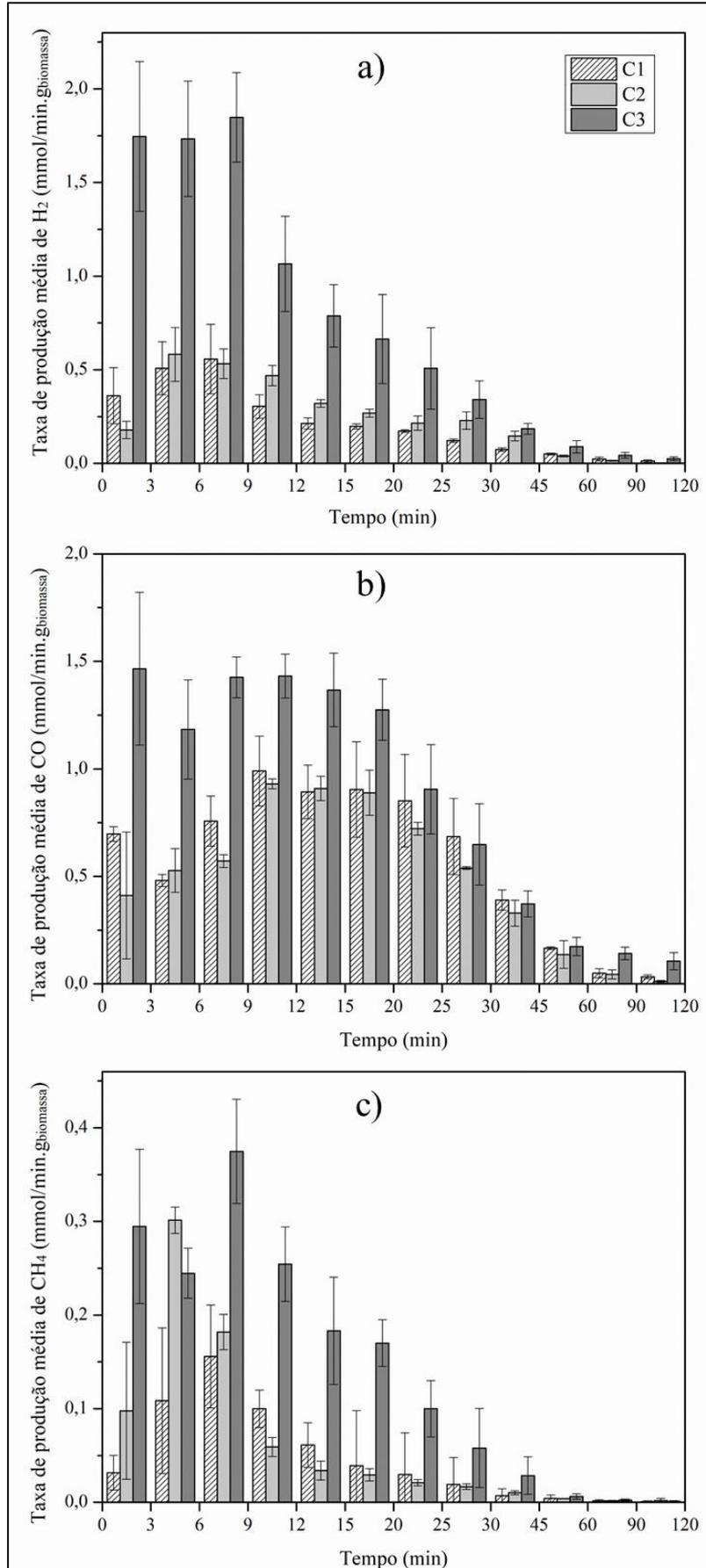


Figura 31. Taxa de produção média dos gases a) H₂ b) CO e c) CH₄
 C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

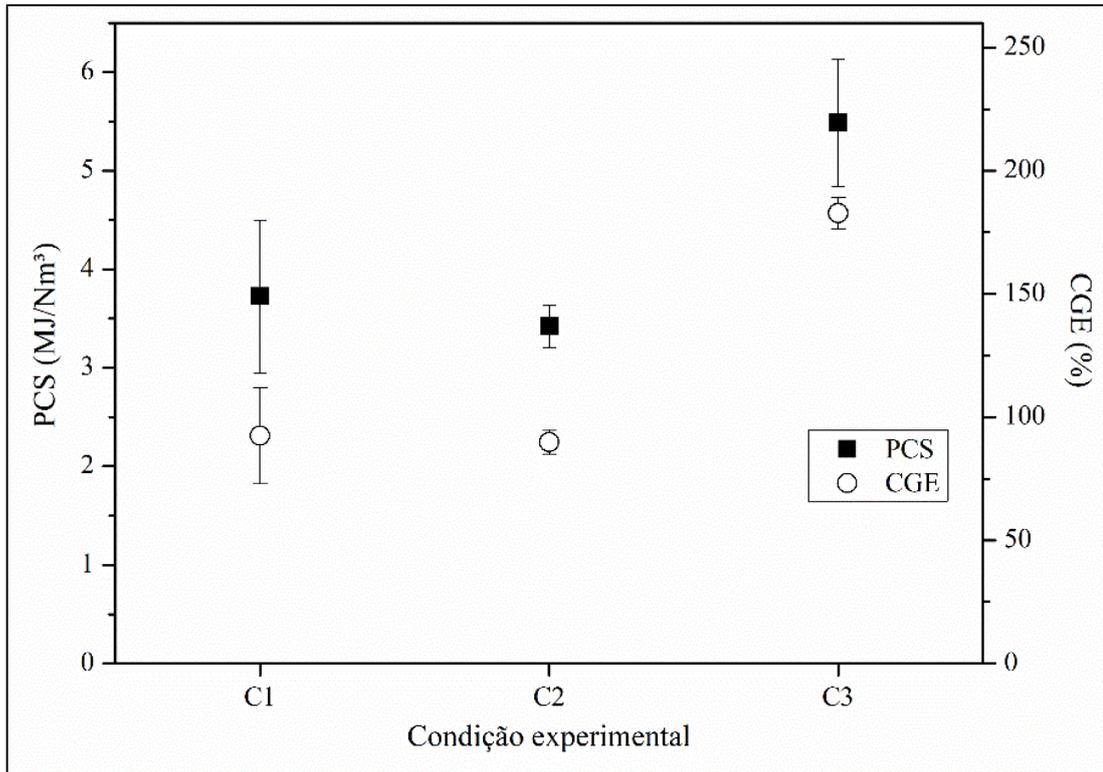


Figura 32. Poder calorífico e eficiência de gás frio (CGE) das diferentes condições experimentais estudadas C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

Não foi possível distinguir os experimentos C1 e C2 quando ao PCS e CGE, entretanto um aumento expressivo dos parâmetros foi observado para C3. A partir da Figura 32 observa-se de maneira clara que a utilização do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃, além de melhorar a qualidade do gás devido a diminuição do teor de alcatrão, proporciona um aumento significativo na energia transferida para o gás, aumentando a eficiência do processo.

5.5.2 Alcatrão

A Figura 33 apresenta o aspecto da solução dos borbulhadores após os experimentos de gaseificação, contendo alcatrão, água e isopropanol. A diferença de coloração indica alterações na composição do alcatrão. Além disso, uma solução incolor foi obtida para os experimentos com craqueamento catalítico (C3). Em experimentos de solubilidade com solventes apolares foi observada a presença de uma fase polar imiscível e incolor, indicando a presença de água nas amostras. De acordo com Cheng, Thow e Wang (2016), a água é produzida pelo sentido inverso da reação de deslocamento gás-água (Equação 10) em elevadas razões CO₂/C, como a utilizada neste trabalho.



Figura 33. Aspecto da solução contida nos borbulhadores após os experimentos de gaseificação
C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

A quantificação do alcatrão gravimétrico está apresentada na Figura 34. Observa-se uma redução expressiva da quantidade de alcatrão gravimétrico com a utilização do reator secundário. Ou seja, o craqueamento térmico a temperatura de 900 °C foi efetivo na redução do alcatrão pesado para cerca de um terço do valor inicial. Entretanto, o craqueamento térmico não proporcionou um aumento relevante no rendimento dos gases (Figura 28 e Figura 30). Segundo Nguyen, Berguerand e Thunman (2018), em temperaturas baixas as reações de reforma a vapor e a seco do alcatrão para produção de H₂ e CO são menos dominantes do que as reações de desalquilação (Equações 20 - 22) para formação de alcatrão e outros hidrocarbonetos mais leves. Desta forma, pode-se verificar que o craqueamento térmico a 900 °C apenas modificou a composição do alcatrão para hidrocarbonetos leves, e não foi eficiente no craqueamento do alcatrão para produção de gás combustível (CO e H₂).

O craqueamento catalítico é evidenciado tanto com a diminuição do rendimento de alcatrão, quanto com o aumento do volume de gás combustível (CO e H₂). O craqueamento proporcionou uma concentração de alcatrão gravimétrico de 0,13 g·Nm⁻³ para C3. O valor obtido é muito próximo do valor limite requerido para utilização do gás em um motor de combustão interna, que é de 0,10 g·Nm⁻³ (ABU EL-RUB; BRAMER; BREM, 2004; VALDERRAMA RIOS et al., 2018) e está abaixo do valor exigido para compressores e transporte em tubulações, de 0,50 g·Nm⁻³ (BASU, 2010; VALDERRAMA RIOS et al., 2018).

Michel et al. (2011) estudaram a gaseificação com vapor de água de pellets de capim *Miscanthus x giganteus* em um reator de leito fluidizado com olivina como catalisador. A gaseificação foi conduzida na temperatura de 880 °C. Os autores obtiveram uma concentração de 0,17 g·Nm⁻³, valor similar ao obtido neste trabalho.

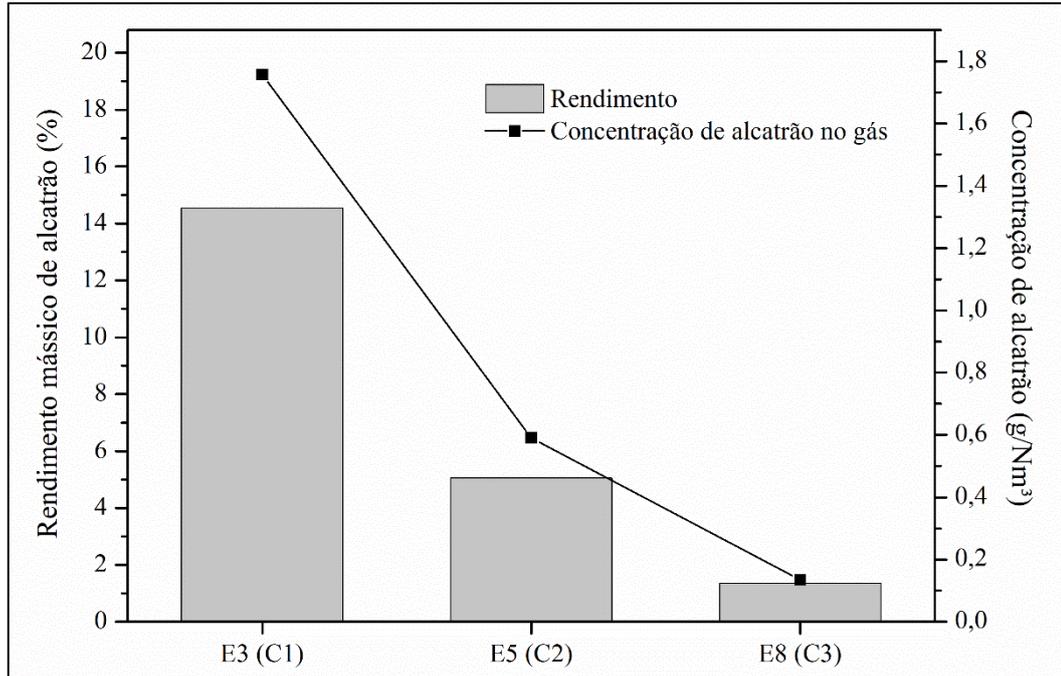


Figura 34. Rendimento e concentração de alcatrão gravimétrico nos experimentos de gaseificação C1: sem reator 2; C2: reator 2 vazio; C3: reator 2 com catalisador

5.5.3 Caracterização do catalisador utilizado nos experimentos de gaseificação

A Figura 35 apresenta o leito catalítico antes e após os experimentos de gaseificação. É possível observar a diferença visual no aspecto das esferas de alumina, utilizada como leito de guarda. O escurecimento observado ocorreu devido à deposição de carbono.

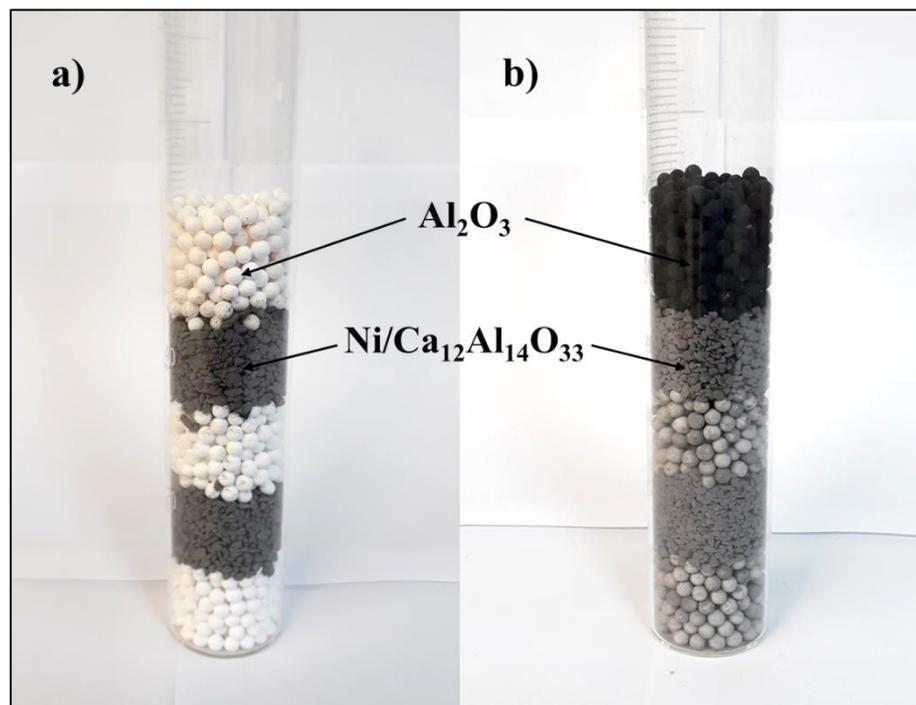


Figura 35. Aspecto da alumina e do catalisador a) antes e b) após ensaio de gaseificação

De acordo com Zhang et al. (2004), o craqueamento de compostos mais pesados do alcatrão, que ocorre no leito de guarda, causa uma elevada deposição de carbono sobre o material (Equação 19). A deposição severa observada no experimento evidencia a importância do leito de guarda para proteção do catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Não foram observadas alterações visíveis no catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e na alumina que fica após o catalisador. A Figura 36 apresenta uma comparação das imagens de FEG-MEV para a alumina antes e após a sua utilização. Observa-se na Figura 36a a estrutura da alumina, formada por placas aglomeradas de diferentes tamanhos. Já na Figura 36b é evidente a deposição de carbono que recobre de forma homogênea a superfície do material. A grande quantidade de fibras de diâmetro nanométrico observadas é característica da deposição de carbono filamentososo. A análise de EDS indicou uma concentração mássica acima de 90% m/m de carbono na superfície da alumina.

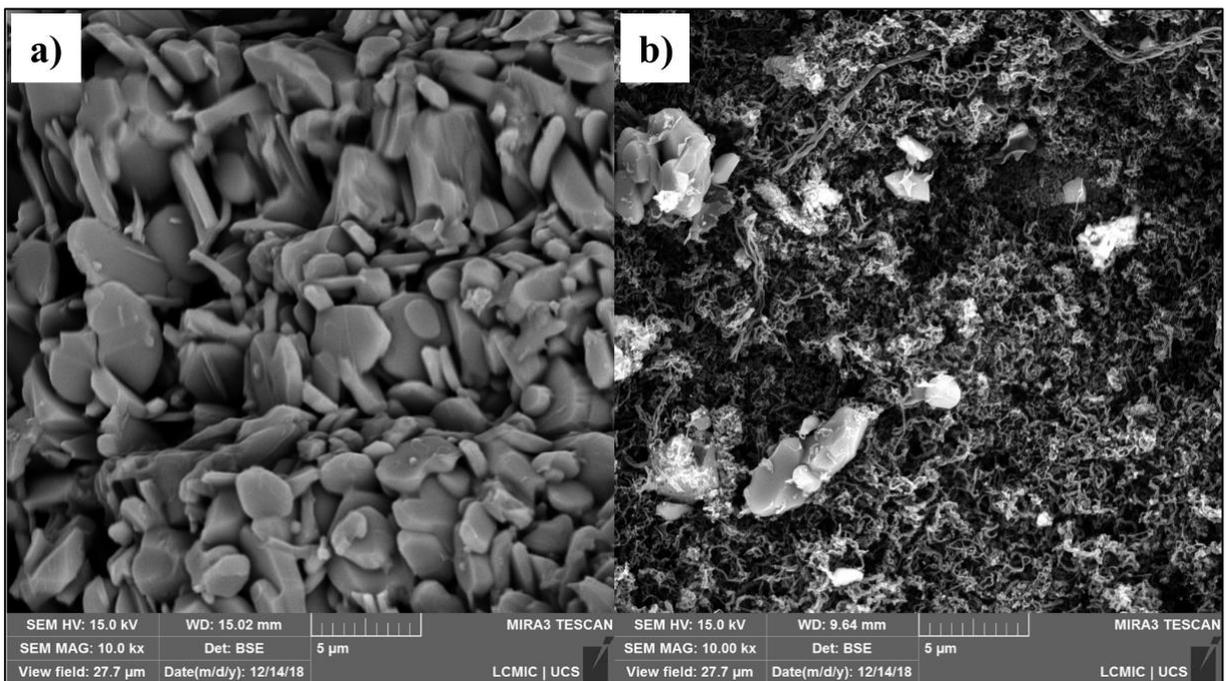


Figura 36. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 10000× da alumina utilizada como leito de guarda a) antes b) depois do ensaio de gaseificação

A Figura 37 apresenta a análise térmica de uma esfera de alumina utilizada como leito de guarda. É possível observar um único pico de degradação em 570 °C associado a oxidação do carbono filamentososo (ELBABA; WU; WILLIAMS, 2011). A análise foi realizada para 2 esferas e o teor médio de carbono depositado nas esferas foi de 3,2%. O evento de degradação de carbono amorfo que ocorre em temperaturas mais baixas não foi observado, indicando ausência deste tipo de deposição de carbono.

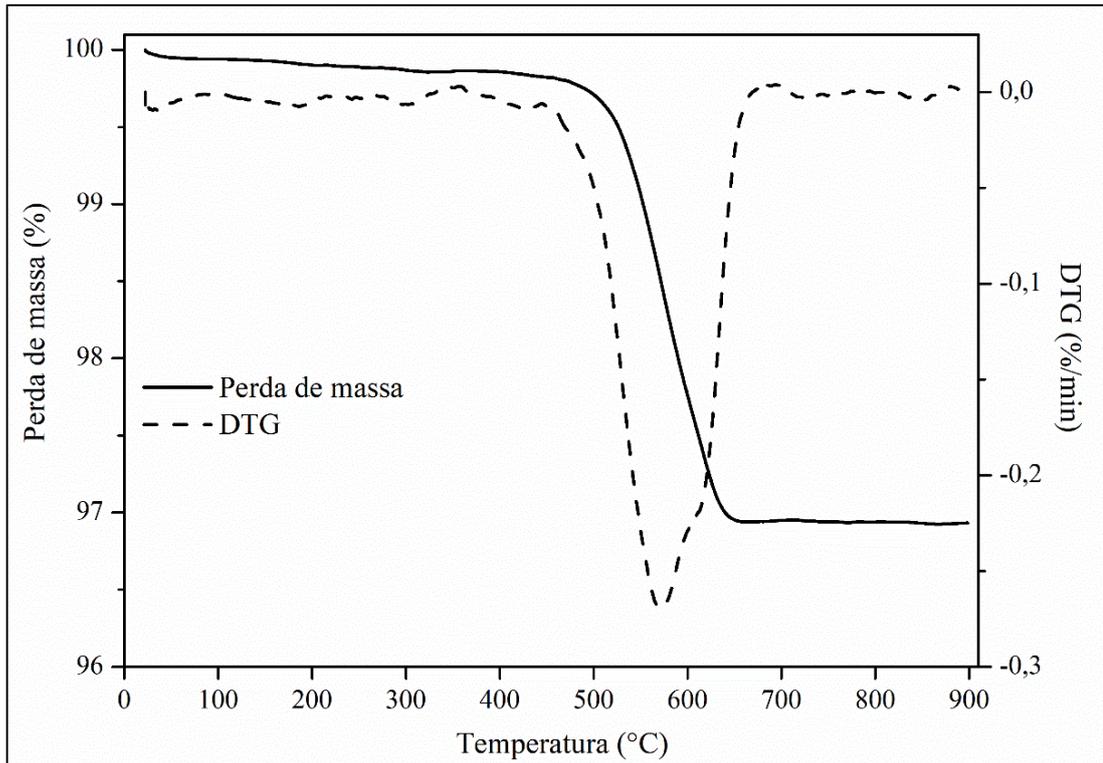


Figura 37. Curvas de TGA e DTG para a alumina utilizada como leito de guarda

As imagens mostradas pela Figura 38a e b apresentam as micrografias de 2 diferentes partículas do catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ após o ensaio de gaseificação. A partir das imagens é possível observar a presença de carbono filamentoso depositado sobre o catalisador, indicado pelas setas amarelas. Ressalta-se que a maioria das partículas analisadas não apresentou deposição de carbono. As imagens apresentadas na Figura 38 foram escolhidas de maneira arbitrária com a finalidade de mostrar a deposição de carbono que ocorreu em algumas partículas.

A Figura 39 apresenta a análise térmica do catalisador $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ utilizado na gaseificação. As partículas do catalisador foram moídas até granulometria inferior a $106\ \mu\text{m}$ (série Tyler 150 *mesh*) antes da análise. Observa-se um pico de perda de massa próximo a $620\ ^\circ\text{C}$ atribuído a presença do carbono filamentosos observado por microscopia na Figura 38. Além disso, é observada uma perda de massa inicial, possivelmente associada a perda de umidade ou espécies orgânicas adsorvidas. Um ganho de massa a partir de $300\ ^\circ\text{C}$ foi observado, associado a oxidação do níquel metálico para Ni^{2+} , na forma de óxido de níquel. A análise foi realizada em triplicata e o teor médio de carbono depositado nas partículas foi de 0,7%.

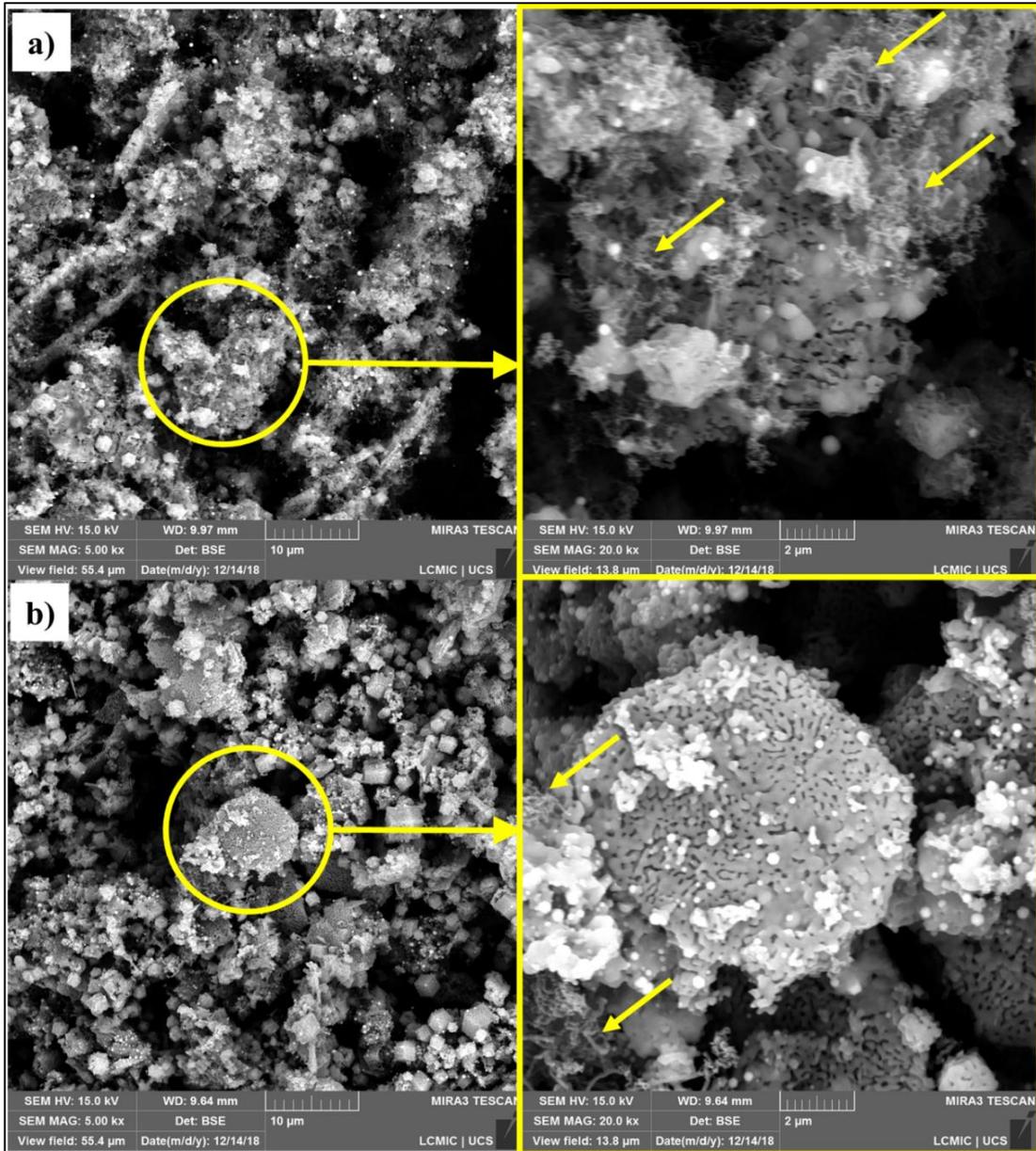


Figura 38. Imagens de FEG-MEV com aumentos de 5000× (esquerda) e 20000× (direita) de duas partículas diferentes do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. As setas amarelas indicam a deposição de carbono no catalisador.

Savuto et al. (2018) observaram uma deposição de carbono variando de 0,6 a 3,5% para reforma a vapor de tolueno e naftaleno em um catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ em uma faixa de temperatura de 700 a 800 °C. Li, Hirabayashi e Suzuki (2009b) relataram uma deposição de carbono menor que 0,1% sob o catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ em seus experimentos de reforma a vapor de tolueno em uma faixa de temperatura de 500 a 800 °C. O resultado obtido no presente trabalho de 0,7% demonstra uma deposição baixa de carbono sob o catalisador estudado na reforma a seco do alcatrão de biomassa. A baixa deposição de carbono observada foi semelhante aos valores obtidos para reforma a vapor de compostos modelo do alcatrão e pode ser atribuído à proteção oferecida pelo leito de guarda de alumina e as propriedades oxidativas do material devido à presença do oxigênio livre.

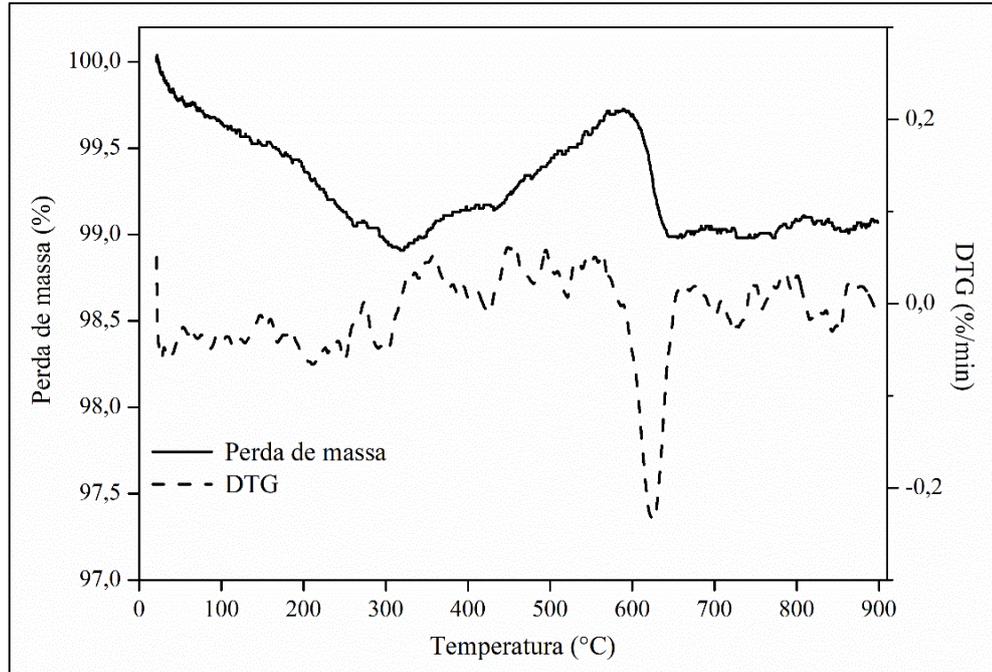


Figura 39. Curvas de TGA e DTG para o catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ utilizado no experimento de gaseificação

As isotermas de adsorção de N₂ do catalisador antes e após a sua utilização estão apresentadas na Figura 40. As amostras apresentaram um comportamento semelhante, indicando uma estabilidade estrutural do material. A diferença mais clara observada é a diminuição do volume de nitrogênio máximo adsorvido em pressões parciais próximas a 1, indicando uma diminuição dos poros de maior tamanho.

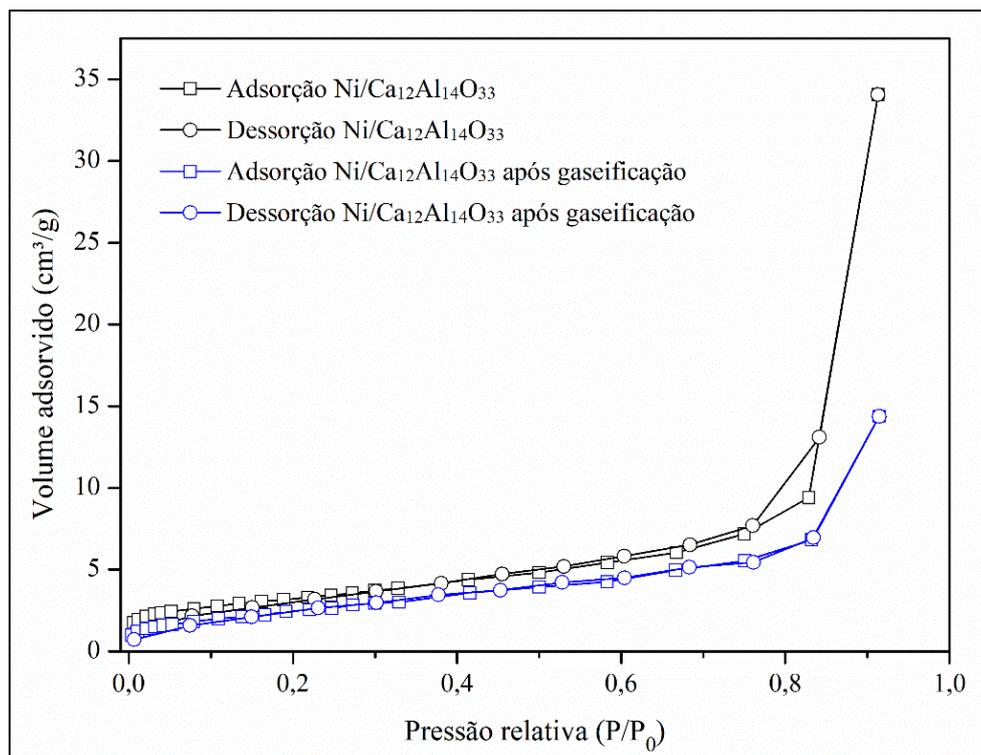


Figura 40. Isoterma de adsorção de N₂ no catalisador antes e após a gaseificação

A Tabela 10 mostra uma comparação das propriedades texturais do catalisador antes e após a sua utilização no experimento de gaseificação. O catalisador apresentou uma redução significativa do volume total de poros, acompanhada por uma redução do diâmetro médio dos poros. A diminuição do tamanho dos poros foi decorrente da diminuição dos poros de maior tamanho, conforme observado na isoterma de adsorção. Além disso, os poros de maior tamanho têm uma contribuição expressiva para o volume total dos poros. A área superficial apresentou apenas uma pequena redução, já que é pouco influenciada pelos poros de maior tamanho. A conservação da área superficial é uma importante característica para que a atividade do catalisador seja mantida (CHAN; TANKSALE, 2014).

Tabela 10. Propriedades físicas do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ antes e após o experimento de gaseificação

Amostra	Área superficial específica (m ² ·g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume total dos poros (cm ³ ·g ⁻¹)
Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	11,5	18,3	0,05
Ni/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ - após gaseificação	9,4	9,5	0,02

Savuto et al. (2017) observaram uma diminuição da área superficial do catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ de 27,5 para 20,9 m²·g⁻¹ após 3 h de experimento de reforma a vapor do metano. Apesar da redução considerável da área superficial, os autores não observaram alterações na morfologia e na atividade do catalisador. Li, Hirabayashi e Suzuki (2009a) estudaram a reforma a vapor de tolueno no catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e observaram uma diminuição da área superficial de 7,0 para 4,6 m²·g⁻¹ após 24 h de experimento. Além disso, foi observada uma diminuição do volume total de poros de 1,61 para 1,07 cm³·g⁻¹ e um aumento do diâmetro médio dos poros, de 6,6 para 10,9 nm. A partir dos trabalhos citados pode-se concluir que alterações nas propriedades físicas dos catalisadores são comuns e em comparação aos trabalhos citados, o catalisador utilizado neste trabalho apresentou uma redução menos expressiva da área superficial após os experimentos.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, algumas conclusões puderam ser obtidas.

A maienita pode ser sintetizada a partir de diversos métodos, sendo os métodos de mistura de sólidos em moinho de alta energia e método de mistura com ultrassom os métodos mais promissores. Estes métodos permitiram a produção de um material com uma maior quantidade da fase maienita em comparação aos outros métodos. Destes, o método de produção com ultrassom apresenta um menor consumo energético, motivo pelo qual foi selecionado.

Para a produção de maienita com utilização do ultrassom pode-se observar que entre os parâmetros estudados (tempo de ultrassom e temperatura de calcinação) apenas a temperatura apresenta efeito significativo nas fases produzidas e nas propriedades texturais do material. Elevadas temperaturas tem como consequência a formação de uma quantidade maior de maienita e uma diminuição da área superficial específica devido a sinterização do material.

A utilização de ultrassom na etapa de impregnação do suporte de maienita com níquel promoveu um aumento na dispersão do metal ativo na superfície do catalisador. Além disso, com a aplicação de ultrassom, observou-se uma interação mais forte das espécies contendo níquel com a superfície da maienita.

O craqueamento térmico na temperatura de 900 °C proporcionou uma diminuição do alcatrão gravimétrico, mas não foi observado um aumento na produção de gás combustível (CO e H₂). Sendo assim, possivelmente o craqueamento térmico apenas proporciona a alteração na composição do alcatrão, para hidrocarbonetos mais leves. Desta forma, o craqueamento térmico a baixa temperatura contribui para aumentar a qualidade do gás de gaseificação, diminuindo o alcatrão pesado, mas não contribui para o aumento da eficiência do processo.

O catalisador Ni/maienita mostrou-se eficiente para o craqueamento de alcatrão da gaseificação com CO₂ de capim elefante. O catalisador propiciou uma redução da concentração de alcatrão gravimétrico de 1,77 para 0,13 g·Nm⁻³. Ainda foi observado um aumento significativo na produção volumétrica de H₂ e CO de 168 e 71%, respectivamente. O catalisador apresentou baixa deposição de carbono (0,7%) após os experimentos de gaseificação, confirmando sua aplicabilidade para a reforma a seco do alcatrão de biomassa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora tenha sido possível verificar que o catalisador Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ é eficiente no craqueamento de alcatrão, outros fatores podem ser avaliados para melhoramento do processo de gaseificação e de seu entendimento. São eles:

- a) desenvolvimento de metodologia para análise dos compostos presentes no alcatrão por GC/MS;
- b) investigar a capacidade da maienita em absorver enxofre e cloro em processos de gaseificação;
- c) avaliar o efeito da injeção de vapor de água no reator de craqueamento catalítico de alcatrão na gaseificação com CO₂, e;
- d) estudar o efeito da temperatura no craqueamento catalítico de alcatrão com CO₂ utilizando o catalisador Ni/maienita.

REFERÊNCIAS

ABDOULMOUMINE, N.; ADHIKARI, S.; KULKARNI, A.; CHATTANATHAN, S. A review on biomass gasification syngas cleanup. **Applied Energy**, v. 155, p. 294-307, 2015.

ABU EL-RUB, Z.; BRAMER, E. A.; BREM, G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 22, p. 6911-6919, 2004.

AHMED, W.; NOOR EL-DIN, M. R.; ABOUL-ENEIN, A. A.; AWADALLAH, A. E. Effect of textural properties of alumina support on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via methane decomposition. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 359-366, 2015.

AMORIM, C.; KEANE, M. A. Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 1, p. 196-208, 2008.

ARAMOUNI, N. A. K.; TOUMA, J. G.; TARBOUSH, B. A.; ZEAITER, J.; AHMAD, M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2570-2585, 2018.

ASADULLAH, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 201-215, 2014.

ASSIS, M. **Modelagem da biomassa seca e estoque de carbono total em *Eucalyptus* considerando diferentes estágios iniciais de crescimento**. 2012. 197 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Lavras, 2012.

ASTM. **D1762 - 84**. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. ASTM International, West Conshohocken, PA 2013a.

_____. **D5865 - 13**. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA 2013b.

_____. **D4239-18e1**. Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. ASTM International, West Conshohocken, PA 2014.

_____. **D5373-16**. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA 2016.

BAHMANPOUR, A. M.; HOADLEY, A.; TANKSALE, A. Formaldehyde production via hydrogenation of carbon monoxide in the aqueous phase. **Green Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 3500-3507, 2015.

- BALAT, M.; BALAT, M.; KİRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3158-3168, 2009.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Burlington: Academic Press, 2010. 376 p.
- BOURAOUI, Z.; DUPONT, C.; JEGUIRIM, M.; LIMOUSY, L.; GADIOU, R. CO₂ gasification of woody biomass chars: The influence of K and Si on char reactivity. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 4, p. 457-465, 2016.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.
- BUTTERMAN, H. C.; CASTALDI, M. J. CO₂ as a carbon neutral fuel source via enhanced biomass gasification. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 9030-9037, 2009.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017. 806 p.
- CAO, J. P.; REN, J.; ZHAO, X. Y.; WEI, X. Y.; TAKARADA, T. Effect of atmosphere on carbon deposition of Ni/Al₂O₃ and Ni-loaded on lignite char during reforming of toluene as a biomass tar model compound. **Fuel**, v. 217, p. 515-521, 2018.
- CÁRDENAS-LIZANA, F.; GÓMEZ-QUERO, S.; KEANE, M. A. Ultra-selective gas phase catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds over Au/Al₂O₃. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 3, p. 475-481, 2008.
- CEN. **CEN/TS 15439**. Comité Européen de Normalisation. Biomass gasification - tar and particles in product gases - sampling and analysis, 2006.
- CHAN, F. L.; TANKSALE, A. Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 428-438, 2014.
- CHEN, Z.; SONG, H. S.; PORTILLO, M.; LIM, C. J.; GRACE, J. R.; ANTHONY, E. Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1437-1444, 2009.
- CHEN, Z. M.; ZHANG, L. Catalyst and process parameters for the gasification of rice husk with pure CO₂ to produce CO. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 227-231, 2015.
- CHENG, Y.; THOW, Z.; WANG, C.-H. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. **Powder Technology**, v. 296, p. 87-101, 2016.
- CHOU, K. S.; BURNET, G. Formation of calcium aluminates in the lime-sinter process Part I. Qualitative studies. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 1, p. 57-64, 1981.
- COURSON, C.; MAKAGA, E.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Development of Ni catalysts

for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2, p. 427-437, 2000.

CUCCINIELLO, R.; INTISO, A.; CASTIGLIONE, S.; GENGA, A.; PROTO, A.; ROSSI, F. Total oxidation of trichloroethylene over mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 167-172, 2017.

CUCCINIELLO, R.; PROTO, A.; ROSSI, F.; MOTTA, O. Mayenite based supports for atmospheric NO_x sampling. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 666-671, 2013.

DASCOMB, J.; KROTHAPALLI, A.; FAKHRAI, R. Thermal conversion efficiency of producing hydrogen enriched syngas from biomass steam gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11790-11798, 2013.

DAYTON, D. **A review of the literature on catalytic biomass tar destruction**. Springfield: U.S. Department of Commerce National Technical Information Service, 2002. 36 p.

DE CAPRARIIS, B.; BRACCIALE, M. P.; DE FILIPPIS, P.; HERNANDEZ, A. D.; PETRULLO, A.; SCARSELLA, M. Steam reforming of tar model compounds over ni supported on CeO_2 and mayenite. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 9, p. 1745-1751, 2017.

DE CONTO, D.; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153-160, 2016.

DE, S.; AGARWAL, A. K.; MOHOLKAR, V.; THALLADA, B. **Coal and biomass gasification: Recent advances and future challenges**. Berlin: Springer, 2018. 521 p.

DELGADO, J.; AZNAR, M. P.; CORELLA, J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO , MgO , and CaO-MgO for hot raw gas cleaning. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 5, p. 1535-1543, 1997.

DENG, X.; SUN, J.; YU, S.; XI, J.; ZHU, W.; QIU, X. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO_2 catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 3, p. 1008-1013, 2008.

DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 2, p. 125-140, 2003.

DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G.; VAN PAASEN, S. V. B.; BERGMAN, P. C. A.; KIEL, J. H. A. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. **Renewable Energy**, v. 30, n. 4, p. 565-587, 2005.

DI CARLO, A.; BORELLO, D.; SISINNI, M.; SAVUTO, E.; VENTURINI, P.; BOCCI, E.; KURAMOTO, K. Reforming of tar contained in a raw fuel gas from biomass gasification using nickel-mayenite catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9088-9095, 2015.

DI GIULIANO, A.; GIRR, J.; MASSACESI, R.; GALLUCCI, K.; COURSON, C. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni-CaO materials supported on mayenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13661-13680, 2017.

DONG, T.; WANG, Z.; YUAN, L.; TORIMOTO, Y.; SADAKATA, M.; LI, Q. Hydrogen production by steam reforming of ethanol on potassium-doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Catalysis Letters**, v. 119, n. 1, p. 29-39, 2007.

DUPONT, C.; JACOB, S.; MARRAKCHY, K. O.; HOGNON, C.; GRATEAU, M.; LABALETTE, F.; DA SILVA PEREZ, D. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. **Energy**, v. 109, p. 430-435, 2016.

ELBABA, I. F.; WU, C.; WILLIAMS, P. T. Hydrogen production from the pyrolysis-gasification of waste tyres with a nickel/cerium catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 11, p. 6628-6637, 2011.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I. Nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, n. 1, p. 61-70, 2000.

EUFINGER, J. P.; SCHMIDT, A.; LERCH, M.; JANEK, J. Novel anion conductors – conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CN}, \text{S}, \text{N}$). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 10, 2015.

FLEDGED. **Biomass to DME - Gasification**. Disponível em: <<http://www.fledged.eu/biomass-to-dme-process/gasification-2/>>. Acesso em: 01 abril 2019.

FUJITA, S.; NAKANO, H.; SUZUKI, K.; MORI, T.; MASUDA, H. Oxidative destruction of hydrocarbons on $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{33}+0.5x$ ($0 \leq x \leq 4$) with radical oxygen occluded in nanopores. **Catalysis Letters**, v. 106, n. 3, p. 139-143, 2006.

FUJITA, S.; SUZUKI, K.; OHKAWA, M.; MORI, T.; IIDA, Y.; MIWA, Y.; MASUDA, H.; SHIMADA, S. Oxidative destruction of hydrocarbons on a new zeolite-like crystal of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ including O_2^- and O_2^{2-} radicals. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 1, p. 255-263, 2003.

GARCIA, L.; SALVADOR, M. L.; ARAUZO, J.; BILBAO, R. CO_2 as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 69, n. 2, p. 157-174, 2001.

Gasification e Syngas Technologies Council. **GSTC Syngas Database: 2017 Update**. Disponível em: <<http://worldctx.com/wp-content/uploads/HigmanGSTC2017.pdf>>. Acesso em: 15 janeiro 2016.

GOBARA, H. M. Characterization and catalytic activity of NiO/mesoporous aluminosilicate AISBA-15 in conversion of some hydrocarbons. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 21, n. 1, p. 1-10, 2012.

GU, M.; ZHANG, B.; QI, Z.; LIU, Z.; DUAN, S.; DU, X.; XIAN, X. Effects of pore structure

of granular activated carbons on CH₄ enrichment from CH₄/N₂ by vacuum pressure swing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 213-218, 2015.

GUAN, G.; KAEWPANHA, M.; HAO, X.; ABUDULA, A. Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 450-461, 2016.

GÜELL, B. M.; SANDQUIST, J.; SØRUM, L. Gasification of biomass to second generation biofuels: a review. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 135, p. 1119-1129, 2011.

GUERRERO, M.; RUIZ, M. P.; ALZUETA, M. U.; BILBAO, R.; MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1-2, p. 307-314, 2005.

HAN, J.; KIM, H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 397-416, 2008.

HART, A. **Advanced studies of catalytic upgrading of heavy oils**. 2014. 323 f. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of Birmingham, School of Chemical Engineering, Birmingham, 2014.

HAUMANN, M.; DENTLER, K.; JONI, J.; RIISAGER, A.; WASSERSCHIED, P. Continuous gas phase hydroformylation of 1-butene using supported ionic liquid phase (SILP) catalysts. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 3, p. 425-431, 2007.

HAYASHI, K.; HIRANO, M.; MATSUIISHI, S.; HOSONO, H. Microporous crystal 12CaO·7Al₂O₃ encaging abundant O⁻ radicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 5, p. 738-739, 2002.

HERNÁNDEZ, J. J.; ARANDA-ALMANSA, G.; BULA, A. Gasification of biomass wastes in an entrained flow gasifier: Effect of the particle size and the residence time. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 6, p. 681-692, 2010.

HU, G.; XU, S.; LI, S.; XIAO, C.; LIU, S. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 375-382, 2006.

HUFFMAN, G. P. Zero emissions of CO₂ during the production of liquid fuel from coal and natural gas by combining Fischer-Tropsch synthesis with catalytic dehydrogenation. **Fuel**, v. 109, p. 206-210, 2013.

HUO, W.; ZHOU, Z.; CHEN, X.; DAI, Z.; YU, G. Study on CO₂ gasification reactivity and physical characteristics of biomass, petroleum coke and coal chars. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 143-149, 2014.

IFTEKHAR, S.; GRINS, J.; SVENSSON, G.; LÖÖF, J.; JARMAR, T.; BOTTON, G. A.; ANDREI, C. M.; ENGQVIST, H. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 4, p. 747-756, 2008.

KAISALO, N.; KIHLMAN, J.; HANNULA, I.; SIMELL, P. Reforming solutions for biomass-derived gasification gas - Experimental results and concept assessment. **Fuel**, v. 147, p. 208-220, 2015.

KHOSHHEBAB, Z. M.; SARFARAZ, M. Preparation and characterization of NiO nanoparticles by chemical precipitation method. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 700-703, 2010.

KONG, M.; YANG, Q.; FEI, J.; ZHENG, X. Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon dioxide reforming of toluene, a model compound of tar from biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13355-13364, 2012.

KOO, K. Y.; ROH, H.-S.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; BIN PARK, S. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO–Al₂O₃ catalyst for gas to liquids (GTL) process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 8, p. 2036-2043, 2008.

KURUNOV, I. F. The direct production of iron and alternatives to the blast furnace in iron metallurgy for the 21st century. **Metallurgist**, v. 54, n. 5, p. 335-342, 2010.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. R. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 615-632, 2015.

LAOSIRIPOJANA, N.; SUTTHISRIPOK, W.; CHAROJROCHKUL, S.; ASSABUMRUNGRAT, S. Development of Ni-Fe bimetallic based catalysts for biomass tar cracking/reforming: Effects of catalyst support and co-fed reactants on tar conversion characteristics. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 26-32, 2014.

LI, C.; HIRABAYASHI, D.; SUZUKI, K. A crucial role of O₂⁻ and O₂²⁻ on mayenite structure for biomass tar steam reforming over Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 351-360, 2009a.

_____. Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 790-796, 2009b.

LI, C.; SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 594-604, 2009.

LIMA, S. H. **Produção direta de DME a partir de gás de síntese em sistema catalítico misto**. 2014. 209f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2014.

LIU, H.; CHEN, T.; CHANG, D.; CHEN, D.; HE, H.; FROST, R. L. Catalytic cracking of tar derived from rice hull gasification over palygorskite-supported Fe and Ni. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363-364, p. 304-310, 2012.

LIU, W. J.; LI, W. W.; JIANG, H.; YU, H. Q. Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6367-6398, 2017.

LONG, R. Q.; MONFORT, S. M.; ARKENBERG, G. B.; MATTER, P. H.; SWARTZ, S. L. Sulfur tolerant magnesium nickel silicate catalyst for reforming of biomass gasification products to syngas. **Catalysts**, v. 2, n. 2, p. 264-280, 2012.

MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Hydrogen production via sorption enhanced reforming of methane: Development of a novel hybrid material-reforming catalyst and CO₂ sorbent. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 14, p. 4134-4140, 2010.

MATSUISHI, S.; TODA, Y.; MIYAKAWA, M.; HAYASHI, K.; KAMIYA, T.; HIRANO, M.; TANAKA, I.; HOSONO, H. High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻). **Science**, v. 301, n. 5633, p. 626-629, 2003.

MESA-PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B.; MARÍN-MESA, H. R.; ROCHA, J. D.; PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; CASCAROSA, E. A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal. **Applied Thermal Engineering**, v. 65, n. 1, p. 322-329, 2014.

MICHEL, R.; RAPAGNÀ, S.; BURG, P.; MAZZIOTTI DI CELSO, G.; COURSON, C.; ZIMNY, T.; GRUBER, R. Steam gasification of *Miscanthus x giganteus* with olivine as catalyst production of syngas and analysis of tars (IR, NMR and GC/MS). **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2650-2658, 2011.

MIN, Z.; YIMSIRI, P.; ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; LI, C.-Z. Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming. **Fuel**, v. 90, n. 7, p. 2545-2552, 2011.

MIURA, S.; UMEMURA, Y.; SHIRATORI, Y.; KITAOKA, T. In situ synthesis of Ni/MgO catalysts on inorganic paper-like matrix for methane steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 515-521, 2013.

MOHAMMED, I.; ABAKR, Y.; KAZI, F.; YUSUP, S.; ALSHAREEF, I.; CHIN, S. Comprehensive characterization of napier grass as a feedstock for thermochemical conversion. **Energies**, v. 8, n. 5, p. 3403-3417, 2015.

MONTOYA, J. A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. **Catalysis Today**, v. 63, n. 1, p. 71-85, 2000.

NGUYEN, H. N. T.; BERGUERAND, N.; SCHWEBEL, G. L.; THUNMAN, H. Importance of decomposition reactions for catalytic conversion of tar and light hydrocarbons: an application with an Ilmenite catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 46, p. 11900-11909, 2016.

NGUYEN, H. N. T.; BERGUERAND, N.; THUNMAN, H. Applicability of a kinetic model for catalytic conversion of tar and light hydrocarbons using process-activated ilmenite. **Fuel**, v. 231, p. 8-17, 2018.

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; PINNA, F.; MENEGAZZO, F.; ROSSETTI, I.; CRUCIANI, G.; CERRATO, G.; DI MICHELE, A. Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming: Inhibition of coke formation by CaO-doping. **Applied Catalysis B**:

Environmental, v. 150-151, p. 12-20, 2014.

ORÍO, A.; CORELLA, J.; NARVÁEZ, I. Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 9, p. 3800-3808, 1997.

OZAWA, K.; SAKAMOTO, N.; WAKIYA, N.; SUZUKI, H. Fabrication of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ powders with high specific surface area by sol-gel and ball-milling method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 1390, p. 460-463, 2011.

PAN, Y.; WANG, Z. X.; KAN, T.; ZHU, X. F.; LI, Q. X. Hydrogen production by catalytic steam reforming of bio-oil, naphtha and CH_4 over C12A7-Mg catalyst. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 3, p. 190-192, 2006.

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.

PINO, L.; VITA, A.; CIPITÌ, F.; LAGANÀ, M.; RECUPERO, V. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1, p. 64-73, 2011.

PINTO, F.; ANDRÉ, R.; MIRANDA, M.; NEVES, D.; VARELA, F.; SANTOS, J. Effect of gasification agent on co-gasification of rice production wastes mixtures. **Fuel**, v. 180, p. 407-416, 2016.

POHOŘELÝ, M.; JEREMIAŠ, M.; SVOBODA, K.; KAMENÍKOVÁ, P.; SKOBLIA, S.; BEŇO, Z. CO_2 as moderator for biomass gasification. **Fuel**, v. 117, p. 198-205, 2014.

PROTO, A.; CUCCINIELLO, R.; GENGA, A.; CAPACCHIONE, C. A study on the catalytic hydrogenation of aldehydes using mayenite as active support for palladium. **Catalysis Communications**, v. 68, p. 41-45, 2015.

RASHAD, M. M.; MOSTAFA, A. G.; RAYAN, D. A. Structural and optical properties of nanocrystalline mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ powders synthesized using a novel route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2614-2623, 2016.

RAUCHA, R.; BOSCHA, K.; HOFBAUERA, H.; ŚWIERCZYŃSKIB, D.; COURSONB, C.; KIENNEMANNB, A. Comparison of different olivines for biomass steam gasification. In: VI International Conference on Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, 2004., **Proceedings of the VI International Conference on Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion**. Victória, Canadá, 2004.

RENGANATHAN, T.; YADAV, M. V.; PUSHPAVANAM, S.; VOOLAPALLI, R. K.; CHO, Y. S. CO_2 utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 83, p. 159-170, 2012.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2.

ed. [S. I.]: Academic Press, 2013. 646 p.

RUBIERA, F.; FUERTES, A. B.; PIS, J. J.; ARTOS, V.; MARBÀN, G. Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcination. **Thermochimica Acta**, v. 179, p. 125-134, 1991.

RUIZ, J. A.; JUÁREZ, M. C.; MORALES, M. P.; MUÑOZ, P.; MENDÍVIL, M. A. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 174-183, 2013.

RUSZAK, M.; WITKOWSKI, S.; PIETRZYK, P.; KOTARBA, A.; SOJKA, Z. THE role of intermediate calcium aluminate phases in solid state synthesis of mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). **Functional Materials Letters**, v. 04, n. 02, p. 183-186, 2011.

SADHWANI, N.; ADHIKARI, S.; EDEN, M. R. Biomass gasification using carbon dioxide: effect of temperature, CO_2/C ratio, and the study of reactions influencing the process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 10, p. 2883-2891, 2016.

SAKAI, M.; NAKAGAWA, H. A unique gasification technology towards commercialization of the plant: “Norin Green No. 1” and “Norin Biomass No. 3”. **Journal of the Japan Institute of Energy**, v. 96, n. 8, p. 285-289, 2017.

SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; DE OLIVEIRA, I. R.; SOUZA, A. D. V.; CORRER, W. R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA_6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225-4235, 2016.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. São Paulo: Editora Átomo, 2010. 430 p.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia e Biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa: Suprema Gráfica e Editora, 2013. 551 p.

SARKER, S.; NIELSEN, H. K. Assessing the gasification potential of five woodchips species by employing a lab-scale fixed-bed downdraft reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 103, p. 801-813, 2015.

SAVUTO, E.; BORELLO, D.; DI CARLO, A.; NATALI, S.; PANTALEO, A.; RISPOLI, F. Experimental Study of Mayenite-Based Catalysts Effectiveness in Reducing Pollution From Biomass Gasification in Fluidized Bed Reactors. In: ASME Turbo Expo 2016: Turbomachinery Technical Conference and Exposition, Seoul, Coréia do Sul, 2016.

SAVUTO, E.; DI CARLO, A.; GALLUCCI, K.; NATALI, S.; BOCCI, E. Characterization and performance analysis of an innovative Ni/Mayenite catalyst for the steam reforming of raw syngas. **Fuel**, v. 194, p. 348-356, 2017.

SAVUTO, E.; NAVARRO, R. M.; MOTA, N.; DI CARLO, A.; BOCCI, E.; CARLINI, M.; FIERRO, J. L. G. Steam reforming of tar model compounds over Ni/Mayenite catalysts: effect of Ce addition. **Fuel**, v. 224, p. 676-686, 2018.

SCHROEPFER, L.; BARTL, H. Oriented decomposition and reconstruction of hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. **European Journal of Mineralogy**, v. 5, n. 6, p. 1133-1144, 1993.

SHEN, Y.; LI, X.; YAO, Z.; CUI, X.; WANG, C. H. CO_2 gasification of woody biomass: experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier. **Energy**, v. 170, p. 497-506, 2019.

SHEN, Y.; WANG, J.; GE, X.; CHEN, M. By-products recycling for syngas cleanup in biomass pyrolysis - an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1246-1268, 2016.

SHEN, Y.; YOSHIKAWA, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 371-392, 2013.

SIMELL, P. A.; LEPPÄLAHTI, J. K.; KURKELA, E. A. Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO_2 partial pressure. **Fuel**, v. 74, n. 6, p. 938-945, 1995.

SOLAR, J.; CABALLERO, B. M.; DE MARCO, I.; LÓPEZ-URIONABARRENECHEA, A.; GASTELU, N. Optimization of charcoal production process from woody biomass waste: effect of Ni-containing catalysts on pyrolysis vapors. **Catalysts**, v. 8, n. 5, p. 191, 2018.

SRINAKRUANG, J.; SATO, K.; VITIDSANT, T.; FUJIMOTO, K. Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam. **Fuel**, v. 85, n. 17-18, p. 2419-2426, 2006.

STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum purpureum schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8394-8399, 2008.

SUTTON, D.; KELLEHER, B.; DOYLE, A.; ROSS, J. R. H. Investigation of nickel supported catalysts for the upgrading of brown peat derived gasification products. **Bioresource Technology**, v. 80, n. 2, p. 111-116, 2001.

SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 73, n. 3, p. 155-173, 2001.

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S. N.; INOUE, M. Hydrogen spillover from NiO to the large surface area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions and activity of the NiO/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts for partial oxidation of methane. **Journal of Catalysis**, v. 202, n. 1, p. 14-24, 2001.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. **Adsorption technology and design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 271 p.

TIAN, Y.; PAN, X.; YU, H.; TU, G. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 670, p. 96-104, 2016.

VALDERRAMA RIOS, M. L.; GONZÁLEZ, A. M.; LORA, E. E. S.; ALMAZÁN DEL OLMO, O. A. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass**

and Bioenergy, v. 108, p. 345-370, 2018.

VALERO, A.; USÓN, S. Oxy-co-gasification of coal and biomass in an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant. **Energy**, v. 31, n. 10-11, p. 1643-1655, 2006.

VAN DER BRUGGEN, B.; SCHAEF, J.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 156, n. 1, p. 29-41, 1999.

VARGAS, G.; ZAPATA, B.; VALENZUELA, M. A.; ALFARO, S. Orange peel oxidative gasification on Ni catalysts promoted with CaO, CeO₂ or K₂O. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 9, p. 6663-6668, 2015.

WAHEED, Q. M. K.; WU, C.; WILLIAMS, P. T. Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char. **Journal of the Energy Institute**, v. 89, n. 2, p. 222-230, 2016.

WANG, L.; LI, D.; KOIKE, M.; WATANABE, H.; XU, Y.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance and characterization of Ni-Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas. **Fuel**, v. 112, p. 654-661, 2013.

WANG, L.; WELLER, C. L.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 573-581, 2008.

WANG, Z.; PAN, Y.; DONG, T.; ZHU, X.; KAN, T.; YUAN, L.; TORIMOTO, Y.; SADAKATA, M.; LI, Q. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C₁₂A₇-O⁻ based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 320, p. 24-34, 2007.

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

WILLIAMSON, J.; GLASSER, F. P. Reactions in heated lime-alumina mixtures. **Journal of Applied Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 535-538, 1962.

WU, X.; TAN, M.; TIAN, S.; SONG, F.; MA, Q.; HE, Y.; YANG, G.; TSUBAKI, N.; TAN, Y. Designing ZrO₂-based catalysts for the direct synthesis of isobutene from syngas: the studies on Zn promoter role. **Fuel**, v. 243, p. 34-40, 2019.

XIE, H.; YU, Q.; ZHANG, J.; LIU, J.; ZUO, Z.; QIN, Q. Preparation and performance of Ni-based catalysts supported on Ca₁₂Al₁₄O₃₃ for steam reforming of tar in coke oven gas. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 3, p. 729-735, 2017.

XUE, G.; KWAPINSKA, M.; HORVAT, A.; KWAPINSKI, W.; RABOU, L. P. L. M.; DOOLEY, S.; CZAJKA, K. M.; LEAHY, J. J. Gasification of torrefied *Miscanthus x giganteus* in an air-blown bubbling fluidized bed gasifier. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 397-403, 2014.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose,

cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

YANG, S.; KONDO, J. N.; HAYASHI, K.; HIRANO, M.; DOMEN, K.; HOSONO, H. Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, n. 1, p. 239-246, 2004.

YIN, F.; TREMAIN, P.; YU, J.; DOROODCHI, E.; MOGHTADERI, B. An experimental investigation of the catalytic activity of natural calcium-rich minerals and a novel dual-supported $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for biotar steam reforming. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 4269-4277, 2018.

YU, H.; ZHANG, Z.; LI, Z.; CHEN, D. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification. **Fuel**, v. 118, p. 250-256, 2014.

YUE, B.; WANG, X.; AI, X.; YANG, J.; LI, L.; LU, X.; DING, W. Catalytic reforming of model tar compounds from hot coke oven gas with low steam/carbon ratio over Ni/MgO- Al_2O_3 catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 9, p. 1098-1104, 2010.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C.; SILVA, P. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, v. 37, p. 1657-1662, 2014.

ZHANG, G.; SUN, T.; PENG, J.; WANG, S.; WANG, S. A comparison of Ni/SiC and Ni/ Al_2O_3 catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 75-81, 2013.

ZHANG, R.; BROWN, R. C.; SUBY, A.; CUMMER, K. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 7, p. 995-1014, 2004.

**APÊNDICE A - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA
PRODUÇÃO DE MAIENITA COM ULTRASSOM**

Tabela 11. Matriz do planejamento experimental para produção de maienita com ultrassom com os resultados da análise de área superficial específica

Experimento	Valores reais		Resultados		
	X ₁	X ₂	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro médio de poro (nm)	Volume total de poros (cm ³ /g)
1 (U10/900)	10	900	32,8	13,1	0,107
2 (U30/900)	30	900	32,6	13,7	0,112
3 (U50/900)	50	900	29,6	14,5	0,107
4 (U10/1050)	10	1050	9,0	14,7	0,033
5 (U30/1050)	30	1050	9,2	21,1	0,049
6 (U50/1050)	50	1050	9,7	17,8	0,043
7 (U10/1200)	10	1200	2,8	5,6	0,004
8 (U30/1200)	30	1200	3,0	8,3	0,006
9 (U50/1200)	50	1200	2,8	6,9	0,005

X₁ - tempo de ultrassom

X₂ - temperatura de calcinação