

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

**OSCAR DE ALMEIDA NEUWALD**

**GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA A VAPOR DE PELLETS DE CAPIM ELEFANTE**

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Godinho

**Coorientador:** Prof. Dr. Éverton Hillig

Caxias do Sul, 2021.

**OSCAR DE ALMEIDA NEUWALD**

**GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA A VAPOR DE PELLETS DE CAPIM  
ELEFANTE**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo professor Dr. Marcelo Godinho e coorientado pelo professor Dr. Éverton Hillig.

Caxias do Sul, 2021

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

N498g Neuwald, Oscar de Almeida

Gaseificação catalítica a vapor de pellets de capim elefante [recurso eletrônico] / Oscar de Almeida Neuwald. – 2021.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2021.

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Éverton Hillig.

Modo de acesso: World Wide Web

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

1. Biocombustíveis. 2. Biomassa. 3. Capim-elefante. 4. Catalisadores. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Hillig, Éverton, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.91

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

## **Gaseificação catalítica a vapor de pellets de capim elefante**

**Oscar de Almeida Neuwald**

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.

Caxias do Sul, de setembro de 2021

### **Orientadores:**

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

Prof. Dr. Éverton Hillig  
Coorientador  
Universidade Estadual do Centro Oeste

### **Banca examinadora:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso  
Universidade de Caxias do Sul

Dr<sup>a</sup>. Daniele Perondi  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Gabriel Pauletti  
Universidade de Caxias do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Renata Martins Braga  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente os agradecimentos deste trabalho vão para minha família, minha mãe Tânia C. de Almeida Neuwald e meu pai Roberval José Neuwald (*in memoriam*), além da minha cachorra Kika por estarem sempre presentes comigo.

Ao PGEPROTEC e UCS pela oportunidade em realizar esta pesquisa, em nome dos professores Ademir José Zattera e Camila Baldasso, coordenadores do curso que sempre estiveram disponíveis para auxiliar ao longo do período das atividades envolvendo o mestrado.

O professor Marcelo Godinho pela orientação e paciência no auxílio para o desenvolvimento deste trabalho desde o início dessa caminhada. Ao professor Éverton Hillig e seus alunos Érica Machado Garbachevski, Danielle de Moraes Lúcio e Raul de Abreu Neto pelo auxílio na produção dos pellets de capim elefante devido a disponibilização da peletizadora da Universidade Estadual do Centro Oeste.

A banca formada pelos professores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso, Dr<sup>a</sup>. Daniele Perondi, Prof. Dr. Gabriel Pauletti, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Renata Martins Braga pela disponibilidade de avaliar e contribuir com a qualidade deste projeto.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Bioprocessos da UCS, os quais ajudaram seja em momentos de distração ou em momentos de dúvidas durante o tempo deste trabalho: Christian Manera, Davi Zancanaro, Daniele Perondi, Gabriela Bassanesi, Jairton Bonato, Júlio Da Silva, Marcos Alves dos Santos e William Ribeiro. Em especial a Márcia Borghetti que iniciou o mestrado junto comigo, e por formarmos uma excelente parceria durante o desenvolvimento de nossas pesquisas.

A técnica da UCS Julcimára Santos Rossi pela disponibilidade e auxílio principalmente durante o período pandêmico para que fosse possível a realização das atividades necessárias ao desenvolvimento deste trabalho mesmo com as restrições de deslocamento do período.

Aos colegas do PGEPROTEC pela parceria durante e após as aulas e atividades do mestrado: Bruna Pertile, Caroline Pradela, Edineia Stroehner, Juliana Bertuoli, Lucas Fantinel e Matheus De Prá.

*“Eu errei mais de 9.000 arremessos na minha carreira. Perdi quase 300 jogos. Em 26 oportunidades, confiaram em mim para fazer o arremesso da vitória e eu errei. Eu falhei muitas e muitas vezes na minha vida. E é por isso que tenho sucesso.”*

(MICHEAL JORDAN)

## RESUMO

É consenso mundial a necessidade da substituição de fontes fósseis de energia por fontes renováveis. As biomassas são uma alternativa promissora para a substituição da utilização de combustíveis fósseis. Além disto, a biomassa contribui para a redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa (*greenhouse gas*), pois quando submetida a um processo térmico, libera o dióxido de carbono consumido pela sua fotossíntese. Os principais processos de obtenção de energia através de biomassa são os processos termoquímicos: pirólise, combustão e gaseificação. A gaseificação possui alta eficiência energética, sendo uma alternativa promissora de geração de energia. O processo de gaseificação pode ser aprimorado através da utilização de catalisadores, com o intuito de aumentar o rendimento na produção do gás de síntese (Hidrogênio e Monóxido de Carbono). Os metais alcalinos e alcalinos terrosos podem estar presentes na biomassa, ou serem adicionados ao processo de gaseificação, atuando no craqueamento do alcatrão para aumentar eficiência na reação de gaseificação. O potássio (K) é um metal alcalino presente nas biomassas, que possui papel catalítico no processo de gaseificação, em especial quando se utiliza vapor d'água como agente de gaseificação. A sua concentração na biomassa pode ser modificada conforme a adubação no plantio. Outro catalisador para o processo de gaseificação é o ferro (Fe), porém este metal está presente em baixas concentrações na biomassa, e deve ser incorporado a mesma antes de sua gaseificação. A utilização do ferro como catalisador torna-se interessante devido a sua baixa toxicidade e custo, tendo capacidade de craquear moléculas do alcatrão, elevando assim o rendimento da gaseificação. Neste sentido, a contribuição científica deste trabalho foi avaliar o efeito do potássio e do ferro como catalisadores do processo de gaseificação com vapor d'água de pellets de capim elefante. O potássio e o ferro elevaram a conversão do capim elefante na gaseificação a vapor, além de um aumento no rendimento de gás do processo.

**Palavras-chaves:** Gaseificação, Biomassa, Capim elefante, catalisadores, pellets

## ABSTRACT

There is a worldwide consensus on the need to replace fossil energy sources with renewable ones. Biomass is a promising alternative for replacing the use of fossil fuels. In addition, biomass contributes to the reduction of greenhouse gas emissions, since when subjected to a thermal process, it releases the carbon dioxide consumed by its photosynthesis. The main processes for obtaining energy from biomass are the thermochemical processes: pyrolysis, combustion, and gasification. Gasification has high energy efficiency, being a promising alternative for energy generation. The gasification process can be improved through the use of catalysts, in order to increase the yield in the production of syngas (Hydrogen and Carbon Monoxide). The alkali and alkaline earth metals can be present in the biomass, or be added to the gasification process, acting in the cracking of the tar for greater efficiency in the gasification reaction. Potassium (K) is an alkali metal present in biomass, which has a catalytic role in the gasification process, especially when steam is used as the gasification agent. Its concentration in biomass can be modified according to the fertilization during the planting of the biomass. Another catalyst for the gasification process is iron (Fe), nevertheless this metal is present in low concentrations in the biomass itself, and must be incorporated into it before its gasification. The use of iron as a catalyst becomes interesting due to its low toxicity and cost, having the ability to crack tar molecules, thus increasing the yield of gasification. In this sense, the scientific contribution of this work was to evaluate the effect of potassium and iron as catalysts in the process of gasification with steam of elephant grass pellets. Potassium and iron increased the conversion of elephant grass to steam gasification, in addition to an increase in the gas yield of the process.

**Keywords:** Gasification, Biomass, Elephant grass, catalysts, pellets



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Processos de conversão da biomassa (Adaptado de BASU, 2010). .....	17
<b>Figura 2</b> - Gaseificadores de leito fixo; (a) co-corrente e (b) contracorrente (Adaptado de SANSANIWAL <i>et al</i> , 2017). .....	20
<b>Figura 3</b> - Capim elefante utilizado nos experimentos (Autor). .....	31
<b>Figura 4</b> - Peletizadora Amandhus Kahl(a) e os pellets de capim elefante(b) (Autor). .....	33
<b>Figura 5</b> - Pellets de capim elefante com a adição do óxido de Ferro (Autor). .....	34
<b>Figura 6</b> – Aparato experimental utilizado nos experimentos de gaseificação a vapor dos pellets de capim elefante (Adaptado de LAZZAROTTO <i>et. al.</i> , 2020). .....	37
<b>Figura 7</b> - Coletor de gás ( <i>trap</i> ) utilizado na gaseificação (Autor). .....	38
<b>Figura 8</b> - Rendimento de gás (a) e Taxa de formação de gás (b) da gaseificação dos pellets T0 e T3 (Autor). .....	44
<b>Figura 9</b> - Rendimento de gás (a) e Taxa de formação de gás (b) da gaseificação dos pellets T0, T0Fe1 e T0Fe2 (Autor). .....	46
<b>Figura 10</b> - Mecanismo para a catálise do óxido de ferro em um processo de gaseificação (adaptado de UDINN <i>et al.</i> , 2008). .....	47
<b>Figura 11</b> - Concentração dos gases no processo de gaseificação das amostras T0 (a) e T3 (b) (Autor). .....	49
<b>Figura 12</b> - Concentração dos gases no processo de gaseificação das amostras T0Fe1 (a) e T0Fe2 (b). .....	49
<b>Figura 13</b> - Linhas de Ellingham para as fases do óxido de ferro (Adaptado de NRODGREEN <i>et al.</i> , 2012). .....	51
<b>Figura 14</b> - Poder calorífico do gás na gaseificação das amostras T0 (a), T3 (b), T0Fe1 (c) e T0Fe2 (d) (Autor). .....	53
<b>Figura 15</b> - Energia específica térmica das amostras no processo de gaseificação a vapor (Autor). .....	54
<b>Figura 16</b> - Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético universal de Avrami-Erofeev (Autor). .....	58

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Faixas de temperatura e pressão dos processos de conversão termoquímica (Adaptado de BASU, 2010). .....	17
<b>Tabela 2</b> - Reações da Gaseificação e entalpias a 25°C (Adaptado de BASU,2010) .....	18
<b>Tabela 3</b> - Concentrações do fertilizante adicionado nas amostras (POLO, 2018) .	32
<b>Tabela 4</b> - Concentração de ferro nos pellets de capim elefante (Autor).....	34
<b>Tabela 5</b> - Concentração de metais nas diferentes amostras de capim elefante (Autor). .....	35
<b>Tabela 6</b> - Calor de Combustão das espécies combustíveis .....	39
<b>Tabela 7</b> - Análise Imediata dos Pellets de Capim elefante (Autor).....	40
<b>Tabela 8</b> - Análise elementar e poder calorífico dos pellets de capim elefante (Autor). .....	41
<b>Tabela 9</b> - Densidade e dimensões dos pellets de capim elefante (Autor). .....	42
<b>Tabela 10</b> - Balanço de massa dos AAEMs no processo de gaseificação a vapor (Autor). .....	45
<b>Tabela 11</b> - Concentração dos gases de maior massa molar (C2-C4) na gaseificação do pellet T0 (Autor).....	48
<b>Tabela 12</b> - Reações de redução da Hematita ( $Fe_2O_3$ ) (Adaptado de HUANG et al., 2013) .....	50
<b>Tabela 13</b> - Valor do log ( $y_{CO_2}/y_{CO}$ ) para as amostras de pellets (Autor). .....	52
<b>Tabela 14</b> – Mecanismos cinéticos aplicados para o ajuste dos dados experimentais da reação de gaseificação a vapor (Adaptado de HU et al., 2018; PIOTROWSKI <i>et al.</i> , 2007). .....	56
<b>Tabela 15</b> - Conversão em função do tempo das amostras de pellets (Autor). .....	56
<b>Tabela 16</b> - Parâmetros cinéticos da reação de gaseificação a vapor de pellets de capim elefante (Autor). .....	57

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 OBJETIVO GERAL</b> .....	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	15
3.1 BIOMASSA .....	15
<b>3.1.1 Capim Elefante</b> .....	16
3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA .....	16
<b>3.2.1 Gaseificação</b> .....	18
3.2.1.1 Reatores de Gaseificação .....	20
3.2.1.2 Gaseificação com vapor d'água .....	21
3.2.1.3 Gaseificação com vapor d'água de <i>energy crops</i> .....	23
3.2.1.4 Gaseificação de Capim Elefante .....	25
3.2.1.5 Gaseificação de Pellets.....	26
3.2.1.6 Catalisadores na Gaseificação.....	27
<b>3.2.2 Efeito do potássio nos processos termoquímicos</b> .....	29
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
4.1 MATERIAIS.....	31
<b>4.1.1 Capim Elefante</b> .....	31
4.2 MÉTODOS .....	32
<b>4.2.1 Produção dos Pellets de Capim Elefante</b> .....	32
4.2.1.1 Adição do Óxido de Ferro no Capim Elefante .....	33
<b>4.2.2 Caracterização dos pellets de Capim Elefante</b> .....	36
4.2.2.1 Análise Imediata.....	36
4.2.2.2 Análise Elementar e Poder Calorífico.....	36
<b>4.2.2.3 Ensaios de Gaseificação dos pellets de Capim Elefante</b> .....	37
4.2.2.3.1 Análise dos Gases não Condensáveis.....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
5.1 ANÁLISE IMEDIATA DOS PELLETS DE CAPIM ELEFANTE .....	40
5.2 ANÁLISE ELEMENTAR E PODER CALORIFICO .....	41

5.3 PROPRIEDADES DOS PELLETS .....	42
5.4 GASEIFICAÇÃO DOS PELLETS T0 E T3 .....	43
5.5 GASEIFICAÇÃO DOS PELLETS T0Fe1 E T0Fe2 .....	45
5.6 CONCENTRAÇÃO DOS GASES AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO A VAPOR .....	48
5.7 PODER CALORIFICO DO GÁS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO A VAPOR.....	52
5.8 CINÉTICA E MECANISMOS DE REAÇÃO.....	54
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm-se observado um crescimento global do consumo de energia. O Brasil no ano de 2019 teve um aumento no consumo de energia de 1,6 % em relação ao ano anterior, sendo que neste mesmo período na região sul este aumento foi de 2,4 % (EPE, 2020).

Devido a isto, fontes de energia renovável têm sido investigadas a fim de reduzir o consumo de combustíveis fósseis, os quais têm causado danos ao meio ambiente. O Brasil utiliza como principal fonte energética as usinas hidrelétricas, que é uma fonte de energia renovável. Atualmente, a biomassa possui 8,3 % de participação na geração nacional de energia, com grande potencial de ser ampliado (EPE, 2020).

A biomassa pode ser empregada de diferentes maneiras para a produção de energia. As principais rotas de conversão de biomassa em energia são bioquímicas ou termoquímicas. As bioquímicas envolvem a presença de microrganismos, enquanto as termoquímicas consistem em combustão, liquefação, pirólise e gaseificação (BASU, 2010; DAI *et al*, 2019).

Há uma diversidade de biomassas disponíveis na natureza, porém as gramíneas perenes vêm ganhando destaque para serem utilizadas como matéria-prima de processos termoquímicos, uma vez que possuem alta produtividade anual e não são adequadas para alimentação humana, sendo conhecidas como culturas energéticas (*energy crops*) (WEIH, 2016).

O capim elefante (*Napier grass*) é uma cultura energética, pois pode ser colhido até quatro vezes ao ano, dependendo das condições do plantio. Essa gramínea tem excelente adaptação em climas tropicais e subtropicais, e conseqüentemente consegue se desenvolver adequadamente em solo brasileiro (BRAGA *et al*, 2014; DE CONTO *et al*, 2016).

O capim elefante e as outras gramíneas perenes (*Miscanthus*, *Salix*, *Switch grass*) possuem baixa massa específica, o que dificulta o seu transporte e armazenamento (GARCIA *et al.*, 2016). A massa específica das gramíneas é inferior a 100 kg/m<sup>3</sup>, sendo inferior a outras biomassas como a serragem de eucalipto (288,4 kg/m<sup>3</sup>), bambu (280,95 kg/m<sup>3</sup>) e a espiga de milho (157,3 kg/m<sup>3</sup>) (UNPINIT *et al.*, 2015). Essa baixa massa específica do capim elefante pode ser aprimorada

através da sua densificação em forma de pellets, reduzindo o custo da logística de transporte, elevando a densidade energética da biomassa e facilitando sua utilização nos processos de geração de energia como a gaseificação (GARCIA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2020).

O desempenho de um processo de gaseificação depende de alguns fatores: o agente gaseificante, o tipo do reator, as propriedades da matéria-prima, entre outros. Os principais agentes gaseificantes são o ar, o oxigênio e o vapor d'água, sendo que este último fornece um gás com elevada concentração de hidrogênio. O principal problema da gaseificação é a formação do alcatrão, o qual pode obstruir o sistema de gaseificação além de ser prejudicial ao ser humano. Uma forma de reduzir a formação do alcatrão é através do uso de catalisadores da reação (SALAM *et al.*, 2018; WIDJAYA *et al.*, 2018; RIOS *et al.*, 2018).

Os metais alcalinos possuem papel catalítico no processo de gaseificação. O potássio se destaca entre esses metais alcalinos, pois além de ser catalisador em reações como a gaseificação e a pirólise, é essencial para o desenvolvimento das plantas (LI *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2014).

Muitos trabalhos têm sido reportados na literatura onde a biomassa é impregnada com metais alcalinos para atuarem como catalisadores da gaseificação a vapor (NANDA, DALAI e KOZINSKI, 2016; SAFAR *et al.* 2019). Entretanto, uma busca na literatura não indicou a presença de trabalhos com a utilização de uma biomassa rica em potássio proveniente de uma adubação com excesso de potássio para aumentar sua concentração na biomassa.

Além dos metais alcalinos, outros catalisadores metálicos, como o níquel, o cobre, o cobalto e o ferro estão sendo utilizados para a redução do alcatrão no processo de gaseificação. Entre os citados anteriormente, o ferro se destaca devido a sua baixa toxicidade e custo em relação ao demais. Estudos mostram que o ferro reduz a formação do alcatrão, e aumenta a conversão da biomassa na gaseificação a vapor (KHELFA *et al.*, 2009; RAPAGNÀ *et al.*, 2011).

A partir disto, o presente estudo tem a finalidade de verificar a influência da concentração de potássio no capim elefante, bem como a influência da presença de ferro nos pellets de capim elefante sobre o desempenho do processo de gaseificação a vapor. Adicionalmente, o trabalho também irá avaliar a metodologia para a produção de pellets de capim elefante.

## 2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é avaliar o desempenho da gaseificação catalítica a vapor de diferentes pellets de capim elefante.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir pellets de capim elefante com diferentes concentrações de potássio;
- b) Produzir pellets de capim elefante com diferentes concentrações de ferro;
- c) Caracterizar os pellets produzidos;
- d) Avaliar o efeito da concentração de potássio na biomassa (capim elefante) sobre o processo de gaseificação de pellets com vapor de água;
- e) Avaliar o efeito da concentração de ferro nos pellets de capim elefante sobre o processo de gaseificação com vapor de água.
- f) Determinar os parâmetros cinéticos da reação de gaseificação a vapor dos pellets de capim elefante.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 BIOMASSA

A definição de biomassa é bastante abrangente, pois qualquer material orgânico de origem renovável pode ser considerado como uma biomassa para fonte de energia. Esses materiais podem ser resíduos de indústrias agropecuárias, urbanos, de origem florestal, além de uma extensa diversidade de plantas (SALAM *et al*, 2018).

A existência de diversas espécies orgânicas dificulta uma classificação das biomassas. Entretanto, as biomassas podem ser divididas em duas grandes classes: oriunda de plantas e de origem animal. As biomassas originárias de plantas, as quais são mais utilizadas como fonte de energia, possuem normalmente uma constituição de celulose, hemicelulose, lignina, lipídios, proteínas, açúcares e amidos, além de uma fração de água. Dentre esses constituintes os principais são a celulose, a hemicelulose e a lignina (BASU, 2010; MOHAPRATA *et al*, 2017).

A produção de energia através de biomassa é uma alternativa renovável, pois as emissões de CO<sub>2</sub> destes combustíveis são absorvidas pela própria planta através da fotossíntese para o seu desenvolvimento, gerando um ciclo de produção e consumo deste gás causador do efeito estufa (RIOS *et al*, 2018).

Diferentemente dos combustíveis fósseis, a biomassa não precisa de um longo período para ser obtida. A colheita de algumas espécies de plantas lignocelulósicas consegue ser efetuada mais de duas vezes ao ano, sendo que esta elevada produtividade dá origem a culturas com a finalidade de fornecer energia, conhecidas como culturas energéticas (*energy crops*) (SURENDA *et al*, 2018; WEIH, 2016). Uma das culturas energéticas com maior produtividade são as gramíneas perenes, tais como o *Miscanthus*, *Salix*, *Switch grass* e o *Napier grass*. Entre essas gramíneas, o *Napier grass*, também conhecido como capim elefante, ganha destaque pelo seu maior rendimento de matéria seca, podendo ter uma produtividade entre 25-35 toneladas por hectare ao ano (DE CONTO *et al*, 2016; WEIH, 2016).



### 3.1.1 Capim Elefante

O *Napier grass* (*Pennisetum Purpureum Schum*), também conhecido como capim elefante, é uma gramínea perene com a capacidade de se desenvolver em regiões tropicais e subtropicais. Originário do continente africano foi introduzido no Brasil no início do século XX, e devido ao clima brasileiro conseguiu se adaptar, sendo disseminado pelo país (COLLAZZO *et al*, 2017; MOHAPRATA *et al*, 2017).

O capim elefante possui elevado rendimento, pois pode ser colhido até quatro vezes ao ano, alcançando até 5 metros de altura. Porém, existem espécies da planta que só alcançam 1 metro, dependendo das condições do local onde ele é cultivado. O fato de ter até quatro colheitas da planta durante o ano favorece que ela seja utilizada como biomassa para produção de energia. O capim elefante demora aproximadamente 4 meses para a primeira colheita, período menor que a cana de açúcar (16 a 18 meses) e o eucalipto (6 a 7 anos) os quais são bastante utilizados no Brasil para geração de energia (BRAGA *et al*, 2014; SANTOS *et al.*, 2014, EPE, 2020).

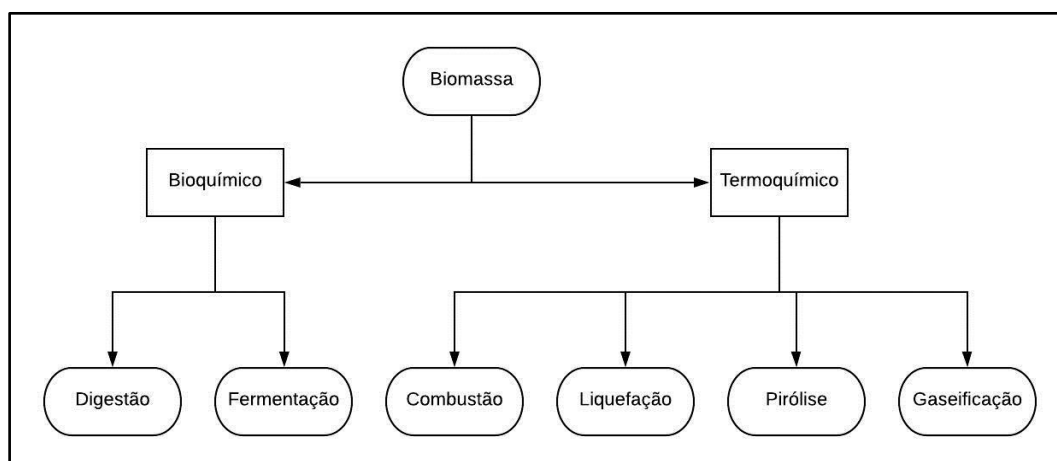
A eficiência na capacidade dessa biomassa em absorver o dióxido de carbono atmosférico se deve ao metabolismo de fotossíntese C4. Esse metabolismo de crescimento faz com que o capim elefante utilize melhor os recursos disponíveis para o desenvolvimento da planta, como a água e os nutrientes presentes no solo (SANTOS *et al*, 2014).

A estrutura do capim elefante é dividida em duas partes: a folha e o caule. A folha possui um bom valor nutricional para a alimentação dos animais, enquanto o caule possui uma elevada concentração de lignina. Esta composição do caule favorece a sua utilização como biomassa para produção de produtos químicos e energia renovável através da combustão direta ou por conversão térmica (PHITSUWAN; SAKKA; RATANAKHANOKCHAI, 2016).

## 3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

A conversão da biomassa em produtos para geração de energia pode ser feita através de diferentes rotas, sendo as mais relevantes apresentadas na Figura 1. Dentre os processos termoquímicos estão a combustão, a liquefação, a pirólise e

a gaseificação. A conversão termoquímica tem sido utilizada para a produção de combustíveis, gases e produtos químicos (BASU, 2010; DAI *et al*, 2019).



**Figura 1** - Processos de conversão da biomassa (Adaptado de BASU, 2010).

As diferenças entre os processos termoquímicos de conversão da biomassa encontram-se essencialmente na presença do oxigênio, além da temperatura e pressão da reação, os quais são indicados conforme a Tabela 1.

**Tabela 1** - Faixas de temperatura e pressão dos processos de conversão termoquímica (Adaptado de BASU, 2010).

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Catalisador
Liquefação	250-330	5-20	Essencial
Pirólise	380-530	0,1-0,5	Não requer
Gaseificação	500-1300	>0.1	Não essencial
Combustão	700-1400	>0.1	Não requer

Na liquefação são utilizadas baixas temperaturas de operação e elevadas pressões, além da necessidade do uso de catalisadores. Na pirólise são utilizadas temperaturas moderadas, enquanto a gaseificação e a combustão são conduzidas a elevadas temperaturas (KAUR *et al*, 2018).

A pirólise é conduzida em um ambiente inerte, ou seja, sem a presença de oxigênio. Os produtos obtidos pela pirólise da biomassa são o biochar, o bio-óleo e os gases não-condensáveis (CO/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), onde as variações de temperatura e pressão condicionam a reação para maior geração de um dos produtos (KAUR *et al*, 2018; MEHMOOD *et al*, 2017). Ao contrário da pirólise, a combustão requer excesso

de oxigênio para ser executada, sendo o seu principal produto o calor gerado (WIDJAYA *et al*, 2018).

### 3.2.1 Gaseificação

Dentre os processos citados anteriormente, a gaseificação é bastante promissora, tendo em vista a sua elevada conversão de carbono e que os gases produzidos possuem, na maioria das biomassas, maior poder calorífico do que se processados pela pirólise. Isto se deve ao fato de a pirólise ser uma das etapas da gaseificação (SALAM *et al*, 2018).

A primeira etapa da gaseificação consiste na secagem do material e após ocorre à liberação da matéria volátil (ou pirólise), onde é gerado gás não condensável e char. Na Tabela 2 são apresentadas as principais reações químicas que ocorrem durante o processo de gaseificação (MALLICK; MAHANTA; MOHOLKAR, 2017; BASU, 2010).

**Tabela 2** - Reações da Gaseificação e entalpias a 25°C (Adaptado de BASU,2010)

Reação	Entalpia	
Reações de Carbono		
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	172 kJ/mol	R1
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	131 kJ/mol	R2
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	- 74.8 kJ/mol	R3
$C + 0.5O_2 \rightarrow CO$	- 111 kJ/mol	R4
Reações de Oxidação		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 394 kJ/mol	R5
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	- 284 kJ/mol	R6
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	- 803 kJ/mol	R7
$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$	- 242 kJ/mol	R8
Reação de Deslocamento ( <i>water-gas shift</i> )		
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41.2 kJ/mol	R9
Reações de Metanação		
$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	- 247 kJ/mol	R10
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	- 206 kJ/mol	R11
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 165 kJ/mol	R12
Reação de Reforma a Vapor		
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	206 kJ/mol	R13
$CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	- 36 kJ/mol	R14
Reação de reforma a seco		
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$	247 kJ/mol	R15

O processo de gaseificação de biomassas tem como produto principal os gases não-condensáveis ( $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$ ), sendo o gás de síntese (*syngas*) definido como a mistura  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . O gás de síntese pode ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de diversos produtos (metanol/amônia/gasolina). Ao se utilizar o vapor d'água como agente gaseificante da biomassa se gera um gás rico em hidrogênio, pois há favorecimento da reação de reforma a vapor, que tem como produtos o monóxido de carbono e o hidrogênio (DAI *et al*, 2019; FERREIRA *et al*, 2017).

Os outros produtos obtidos pela gaseificação são um vapor condensável (alcatrão) formado de compostos de carbono com maior peso molecular, além da fração sólida (cinzas) presente na matéria-prima alimentada no gaseificador (WIDJAYA *et al*, 2018).

O alcatrão é um grande desafio para aplicação comercial de processos de gaseificação, pois devido a sua elevada massa molar condensa em regiões de menor temperatura, podendo obstruir tubulações e causar danos por corrosão. (BASU, 2010). Os compostos formados pela gaseificação da biomassa presentes no alcatrão são normalmente hidrocarbonetos com até cinco anéis aromáticos, entre esses os que aparecem com maior frequência são o tolueno e o naftaleno (RIOS *et al*, 2018). Esses compostos além de prejudicar a eficiência do processo de gaseificação elevando os custos de operação, também são nocivos à saúde humana devido ao fato de serem cancerígenos (ZHOU *et al*, 2018).

Alguma das formas para reduzir o alcatrão em processos de gaseificação são através de processos físicos após a reação de gaseificação, tais como ciclones, lavadores de gases ou filtros (RIOS *et al*, 2018). Outro modo de diminuir a formação desses compostos durante o processo de gaseificação é através do seu craqueamento térmico. Porém, há a necessidade de utilizar elevadas temperaturas (acima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) para a ocorrência do craqueamento térmico do alcatrão. O craqueamento catalítico do alcatrão reduz significativamente a temperatura de operação (REN *et al*, 2020).

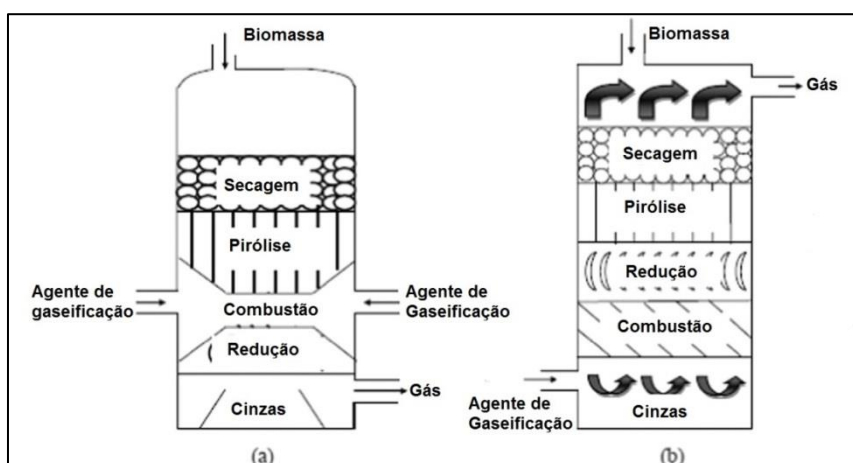
O alcatrão pode ser dividido em três fases durante o processo de gaseificação. Na faixa de  $200^\circ$  até  $500^\circ\text{C}$  a biomassa produz o alcatrão primário, uma mistura de moléculas oxigenadas e orgânicas condensáveis. Acima de  $500^\circ\text{C}$

esse alcatrão primário se transforma em moléculas menores e gases leves não-condensáveis (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) (RIOS *et al*, 2018). A decomposição completa do alcatrão ocorre em processos de gaseificação com temperaturas acima de 1250°C, porém a utilização de catalisadores em temperaturas menores é uma alternativa efetiva para diminuir a formação do alcatrão (BULUSHEV e ROSS, 2011).

### 3.2.1.1 Reatores de Gaseificação

Os reatores utilizados na gaseificação (normalmente chamados de gaseificadores) podem ser divididos em três grupos conforme o contato entre o sólido e o agente gaseificante: gaseificadores de leito fixo, leito fluidizado e leito de arraste (SALAM *et al*, 2018).

Os gaseificadores de leito fixo são classificados em contracorrente (*downdraft*) e concorrente (*updraft*). A Figura 2 mostra como operam estes dois tipos de gaseificadores. O reator contracorrente é o mais antigo entre os gaseificadores, em consequência de possuir uma configuração simples onde o agente gaseificante é alimentado na parte inferior do reator, enquanto a biomassa é alimentada na sua parte superior. As principais vantagens de utilizar a configuração contracorrente são a boa eficiência de troca térmica e a menor formação de alcatrão (SANSANIWAL *et al*, 2017).



**Figura 2** - Gaseificadores de leito fixo; (a) co-corrente e (b) contracorrente (Adaptado de SANSANIWAL *et al*, 2017).

Na configuração concorrente o agente gaseificante é inserido numa região intermediária do reator, e se desloca no mesmo sentido da biomassa, fazendo com que o gás produzido saia pela parte inferior do reator, como pode ser observado na

Figura 2. As cinzas geradas na gaseificação se acumulam na parte inferior de ambos os reatores (BASU, 2010; SAMIRAN *et al*, 2016).

O leito fluidizado aprimora a interação entre o agente gaseificante e a biomassa, melhorando a transferência de calor e massa no reator, e conseqüentemente possui uma melhor distribuição de temperatura. Em comparação aos de leito fixo, o leito fluidizado geralmente obtêm melhor conversão de carbono. A temperatura de operação de um gaseificador de leito fluidizado se encontra na faixa de 800 até 1000 °C (RIOS *et al*, 2018; SAMIRAN *et al*, 2016).

O principal parâmetro em reatores de leito fluidizado é a velocidade mínima de fluidização, pois quando o material atinge essa velocidade começa a fluidização do leito. Esta condição depende de diferentes propriedades da partícula (diâmetro, massa específica e esfericidade) e do gás que está circulando (viscosidade e massa específica) além da porosidade do leito. Outro parâmetro essencial para os gaseificadores de leito fluidizado é a perda de carga ao longo do reator, que pode ser determinada através da equação de Ergun (LEVENSPIEL,2000).

### 3.2.1.2 Gaseificação com vapor d'água

O rendimento dos produtos da gaseificação pode variar dependendo do tipo de reator, das características físico-químicas da matéria-prima, da temperatura e do agente gaseificante. Dentre estes fatores, o agente gaseificante tem papel relevante nos produtos da gaseificação. Os principais agentes gaseificantes são o vapor d'água, o oxigênio, o ar e dióxido de carbono. O ar é o agente de gaseificação mais viável economicamente em relação ao uso de oxigênio ou vapor d'água, porém devido ao nitrogênio em sua composição gera um gás não-condensável com menor poder calorífico (SEGURADO *et al*, 2019; ZHANG *et al*, 2019).

O oxigênio e o vapor d'água produzem um gás não-condensável com maior poder calorífico, sendo que entre esses dois agentes gaseificantes o vapor d'água produz maior quantidade de hidrogênio (ZHANG *et al*, 2019).

O desempenho do vapor d'água como agente de gaseificação já foi reportado por diversos autores na literatura. Dentre estes estudos, pode-se mencionar o estudo de Lan *et al*. (2019) utilizando como biomassa lascas de madeira de pinho em um reator de leito fluidizado nas temperaturas de 750° e 850°C. Os autores reportaram que a utilização do vapor d'água gera maior concentração de hidrogênio

em relação ao ar como agente gaseificante. Segundo os autores, isto ocorre devido ao vapor d'água aumentar a reação de reforma do gás, fazendo com que o hidrogênio aumente sua concentração de 9,6% para 15,8% a 750°C e de 10,8% para 16,0% a temperatura de 850°C.

Chew *et al.* (2019) reportaram a gaseificação em um reator de leito fixo de casca de palmito e fibra do mesocarpo de coco. Os autores mostraram que para essas duas biomassas, a uma temperatura de 900°C, o poder calorífico do gás dobra quando se utiliza o vapor d'água como agente gaseificante, ou seja, um poder calorífico de 1,09 MJ/m<sup>3</sup> para a gaseificação de casca de palmito com CO<sub>2</sub> e de 2,49 MJ/m<sup>3</sup> para a gaseificação com vapor d'água. A fibra do mesocarpo de coco teve um comportamento semelhante com um poder calorífico de 1,25 MJ/m<sup>3</sup> para o CO<sub>2</sub> como agente gaseificante e de 2,84 MJ/m<sup>3</sup> com o vapor d'água.

Maisano *et al.* (2019) avaliaram o comportamento de três biomassas (pinho branco, cascas de laranja e cascas de posidonia oceânica) em relação ao ar e o vapor d'água como agentes de gaseificação em um reator de leito fluidizado com uma temperatura de operação de 750°C. Os autores reportaram um aumento no rendimento de hidrogênio em todas as biomassas ao utilizar o vapor d'água como agente de gaseificação. Da mesma forma que Lan *et al.* (2019), Maisano *et al.* (2019) também apontaram que o aumento no rendimento de hidrogênio se deve a reação de reforma a vapor.

Os resíduos agropecuários têm sido muito reportados na literatura para gaseificação. Hussein *et al.* (2017) utilizaram em seu estudo esterco avícola para gaseificação com diferentes agentes gaseificantes a temperatura de 1000°C. Os autores reportaram maior rendimento em hidrogênio para o vapor d'água em relação ao ar e o dióxido de carbono. Da mesma forma que outros estudos da literatura, os autores apontam que isto ocorre devido ao favorecimento da produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor. O estudo também avaliou o efeito da temperatura na gaseificação a vapor. Os autores reportaram que a temperaturas mais elevadas (900°C e 1000°C) a reação apresenta nos primeiros 15 minutos a maior taxa de formação de hidrogênio. A maior taxa de produção de hidrogênio foi a 5 minutos para a 1000°C (0,10 g/min), enquanto a 900°C a taxa de produção de hidrogênio foi de 0,07 g/min. Nas demais temperaturas a maior taxa de produção de hidrogênio ocorreu após 15 minutos de reação, sendo para 800°C 0,045 g/min. Segundo os autores, isto ocorre pois as amostras são alimentadas no reator a

temperatura ambiente, e nas temperaturas mais elevadas ocorre maior taxa de aquecimento da partícula, aumentando a produção de hidrogênio no período inicial da gaseificação.

A temperatura de operação tem grande relevância na gaseificação a vapor de biomassas. Hussein et al. (2019) reportaram que a temperaturas mais elevadas há maior taxa de formação de hidrogênio. Li *et al.* (2017) utilizando um reator de leito fluidizado e resíduos da produção de milho, também observaram um maior rendimento de gás a temperaturas mais elevadas. O estudo realizou o processo de gaseificação a temperaturas entre 550°C e 800°C. Os autores reportaram que a participação volumétrica de hidrogênio passa de 28,63 % a 550°C para 40,99% a 800°C. Os autores também observaram que ao aumentar a temperatura de operação da reação, há uma diminuição da concentração de monóxido de carbono, indicando que a cinética da reação de deslocamento (*water gas shift*) a altas temperaturas favorece para maior produção de hidrogênio. Além disto, nas temperaturas mais elevadas foi relatado por Li et al. (2017) que há maior taxa de conversão da biomassa.

O efeito da temperatura sobre o processo de gaseificação a vapor também foi analisado por Perondi et al. (2017) utilizando um biochar produzido através de pirólise de cama de aviário em um reator de leito fixo. De acordo com os autores, o rendimento de gás e a conversão de carbono aumentaram com o aumento da temperatura. Na temperatura de 800°C, os autores obtiveram rendimento do gás de 1,7 Nm<sup>3</sup>/kg e 47,6% de conversão da matéria-prima, enquanto ao conduzir a gaseificação a 900°C, o rendimento do gás passou a ser de 2,8 Nm<sup>3</sup>/kg e a conversão de carbono da biomassa de 92,6%. Segundo os autores, o aumento ocorreu devido ao favorecimento das reações endotérmicas de craqueamento e reforma do alcatrão a temperaturas mais elevadas.

### 3.2.1.3 Gaseificação com vapor d'água de *energy crops*

Tal como visto anteriormente, a literatura apresenta uma vasta gama de biomassas para obtenção de energia através da gaseificação a vapor. Porém, um grupo de plantas vem chamando a atenção dos pesquisadores: as gramíneas perenes (NANDA, DALAI e KONZINSKI, 2016; SMOLINSKI *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.* 2017; HOWANIEC e SMOLINSKI, 2011). Apesar de ser uma biomassa com



elevado potencial para geração de energia, há menos estudos na literatura sobre a gaseificação a vapor de gramíneas perenes (*energy crops*). Dentre estes estudos alguns serão apresentados na sequência.

O *Timothy grass* é uma gramínea perene nativa da Europa e da América do Norte, e foi utilizada por Nanda, Dalai e Kozinski (2016) para a gaseificação com vapor d'água. A faixa de temperatura empregada pelos autores foi de 450°C até 650°C. O rendimento de gás a 450°C foi de 5,4 mol/kg, enquanto a temperatura de 650°C este rendimento aumentou para 14,1 mol/kg. O rendimento de hidrogênio também aumentou com a temperatura, alcançando 4,08 mol/kg a 650°C. Da mesma forma que outros trabalhos encontrados na literatura, Nanda, Dalai e Kozinski (2016) justificaram o aumento de rendimento devido ao favorecimento das reações de reforma a vapor a temperaturas mais elevadas.

A gaseificação a vapor da *Salix Viminalis* e do *Miscanthus grass* foi estudada por Smolinski *et al.* (2010) em um reator de leito fixo. As amostras foram obtidas de plantações na Polônia e Alemanha. Os ensaios foram realizados a temperaturas de 650 - 950°C. Os autores mostraram que o aumento da temperatura aumentou a participação volumétrica de hidrogênio no gás não-condensável, isto é, de 53% a 650°C para 64% a 950°C para a *Salix Viminalis*. Os ensaios de gaseificação com *Miscanthus grass* apresentaram participação volumétrica de hidrogênio de 54% a 650°C e 65% a temperatura de 950°C. Segundo os autores, este aumento ocorre devido à reforma a vapor do alcatrão, que é favorecida a temperaturas mais elevadas. O poder calorífico do gás produzido por essas duas biomassas foi similar em todas as condições experimentais avaliadas pelos autores, ou seja, apesar de serem espécies diferentes de gramíneas perenes, o comportamento delas foi similar no processo de gaseificação a vapor.

No estudo de Howaniec e Smolinski (2011) utilizou-se seis gramíneas perenes (*Salix viminalis*, *Helianthus tuberosus*, *Sida hermafrodita*, *Spartina pectinata*, *Andropogon gerardi* e *Miscanthus grass*) para a gaseificação com vapor d'água nas temperaturas de 650°, 700° e 800°C em um reator de leito fixo. Conforme já observado em outros trabalhos da literatura, os autores reportaram que o aumento da temperatura para as seis diferentes biomassas elevou o rendimento de gás produzido na gaseificação a vapor, sendo que em todas as amostras observou-se um aumento na concentração de hidrogênio. Howaniec e Smolinski (2011) analisaram nessas gramíneas perenes o efeito catalítico do óxido de cálcio

(CaO) na gaseificação a vapor, e observaram que o volume de gás aumenta na presença do catalisador para todas amostras. Entretanto, a concentração de hidrogênio mesmo sendo maior que a gaseificação sem catalisador nas temperaturas iguais, é reduzida com o aumento da temperatura utilizando o CaO. O mais relevante desse estudo é que o comportamento das diferentes gramíneas perenes é similar em todas as condições testadas por Howaniec e Smolinski (2011).

#### 3.2.1.4 Gaseificação de Capim Elefante

Os estudos dos processos de gaseificação com capim elefante são bastante escassos na literatura. O que se encontra são estudos com outros processos termoquímicos especialmente a pirólise do capim elefante (DE CONTO *et al.* 2016; COLLAZZO *et al.*, 2017; BRAGA *et al.*, 2014; MOHAMMED *et al.*, 2017; BRAGA *et al.*, 2021). Entre os trabalhos encontrados na literatura, encontram-se gaseificação a com o dióxido de carbono como agente gaseificante (MANERA *et al.*, 2018) e a gaseificação a vapor de um biochar do capim elefante (FERREIRA *et al.*, 2017).

Ferreira *et al.* (2017) inicialmente produziram biochar através da pirólise de capim elefante a temperatura de 500°C. Após foi conduzida a gaseificação com vapor d'água do referido biochar. A massa de biochar utilizada nos experimentos de gaseificação foi de 35 g, enquanto as temperaturas variaram entre 800- 950 °C. O fluxo de vapor d'água usado nos experimentos foi 0,5 kg.h<sup>-1</sup>, e os ensaios de gaseificação foram conduzidos por um período de 1 h. Os autores reportaram que com o aumento da temperatura na gaseificação do biochar de capim elefante, tem-se um maior rendimento na produção de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e do gás de síntese. Os autores também observaram que a maior taxa de formação do hidrogênio ocorre nos momentos iniciais da gaseificação. Na temperatura de 800°C, a máxima taxa de formação de hidrogênio ocorreu entre 6 e 9 minutos, enquanto a 900°C e 950°C ocorreu até 3 minutos da reação.

Um dos fatores limitantes para a geração de energia renovável através da gaseificação de capim elefante é a sua baixa massa específica, que torna alto os custos de logística desta biomassa. Uma alternativa para tornar atrativa a geração de energia renovável através da gaseificação a vapor do capim elefante é a sua densificação através da produção de pellets. Alguns pesquisadores têm produzido

pellets de capim elefante (GARCIA *et al*, 2018; SILVA *et al*, 2020). No entanto, os autores não utilizaram os pellets para a gaseificação.

### 3.2.1.5 Gaseificação de Pellets

Os pellets de biomassa vêm crescendo como uma forma de aprimorar a logística das fontes de energia renovável, e a utilização deles em processos termoquímicos vêm sendo estudada por alguns autores. Zhang e Pang (2017) utilizaram pellets de serragem de pinus radiata (poder calorífico de 18,6 MJ/kg) para analisar o efeito da temperatura na gaseificação a vapor. O reator utilizado na gaseificação foi de leito fluidizado borbulhante e as temperaturas de operação entre 700°C e 800°C, com uma vazão de vapor de 6 kg/h e uma taxa de alimentação do pellet de 15,5 kg/h. Os rendimentos apresentados pelos autores estão em kg de gás por kg de biomassa em base seca. O rendimento de gás elevou-se com o aumento de temperatura, sendo 0,54 kg/kg a 700°C, 0,59 kg/kg a 750°C e 0,66 kg/kg a 800°C. Os autores indicaram que esse aumento ocorreu devido ao favorecimento das reações de reforma a vapor a temperaturas mais elevadas. O hidrogênio teve um rendimento de 0,011 kg/kg a 700°C e 0,018 kg/kg a 800°C, enquanto o monóxido de carbono apresentou rendimento de 0,26 kg/kg a 700°C e 0,36 kg/kg a 800°C. Os autores reportaram que o aumento no rendimento do CO com a elevação da temperatura ocorreu devido a reação de reforma vapor do metano e a reação de Boudouard ( $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ ), cujas reações são favorecidas a altas temperaturas.

Schmid *et al.* (2018) compararam a gaseificação de dois tipos de pellets, o de madeira já existente no mercado e pellets de palha, ambos originários da Alemanha. O reator de leito fluidizado foi operado a temperatura de 850 °C e uma velocidade superficial de 0,4 m/s. O agente gaseificante usado neste trabalho foi uma mistura de vapor d'água com oxigênio. Os rendimentos de gás das biomassas foram 1,4 m<sup>3</sup>/kg para o pellet de madeira e 1,3 m<sup>3</sup>/kg para o pellet de palha. A composição do gás não-condensável foi muito similar entre o pellet de madeira e o de palha. O hidrogênio apresentou uma concentração molar de 40 % na madeira e 38% na palha, enquanto o monóxido de carbono teve uma concentração molar de 19% na madeira e 22% na palha. Os resultados indicaram que o pellet de palha tem potencial para produzir energia de maneira similar ao pellet de madeira já existente no mercado.

As gramíneas perenes já foram analisadas para produção de pellets. No estudo de Kallis *et al.* (2013), o *Miscanthus grass* foi densificado e após verificou-se o seu potencial na gaseificação. Os pellets de *Miscanthus* produzidos por Kallis *et al.* (2013) tinham diâmetro de 7 mm, densidade aparente 625 kg/m<sup>3</sup> e um poder calorífico de 14,9 MJ/kg. O agente gaseificante neste estudo foi o ar e a temperatura de operação de 800 °C num reator contracorrente. O rendimento de gás desse processo foi de 1,08 m<sup>3</sup>/kg com um poder calorífico de 2,6 MJ/m<sup>3</sup>. A composição molar dos gases não-condensáveis foi 6,1% de hidrogênio, 11,43% de monóxido de carbono e 9,89% de dióxido de carbono. Os autores indicaram que a concentração molar de hidrogênio não foi maior devido ao elevado teor de cinzas dos pellets (6,5%).

#### 3.2.1.6 Catalisadores na Gaseificação

A formação do alcatrão é um dos principais problemas na gaseificação de biomassa. O alcatrão é composto de hidrocarbonetos condensáveis complexos, contendo anéis aromáticos que reduzem o rendimento em gás do processo. Além disto, o alcatrão causa dificuldades ao processo, como entupimentos e corrosão nas tubulações. Os catalisadores favorecem o craqueamento dos compostos presentes no alcatrão, elevando a produção do gás não-condensável, além de aumentar o seu poder calorífico. Diferentes catalisadores vêm sendo utilizados em processos de gaseificação, entre eles dolomita, olivina, alumina e sais de metais alcalinos (LASA *et al.*, 2011; BULUSHEV e ROSS, 2011).

Rapagnà *et al.* (2011) compararam o efeito entre a olivina natural e uma sintetizada com Fe na gaseificação a vapor de cascas de amêndoa. O reator de leito fluidizado utilizado neste experimento possuía um diâmetro de 0,10 m e o processo de gaseificação foi realizado com uma faixa de temperatura de 800° até 830°C. A taxa de vapor utilizada foi de 8,5 g/min para a olivina natural e 6 g/min para a sintetizada. Os resultados desse estudo apontaram que a sintetização da olivina com ferro aumenta o rendimento de gás de 1,00 Nm<sup>3</sup>/kg com a olivina para 1,42 Nm<sup>3</sup>/kg com o ferro. O hidrogênio também apresentou um aumento no rendimento, sendo 39% vol. com a olivina natural para 53 % vol. com a sintetizada com ferro. A formação de alcatrão foi menor com a olivina sintetizada, sendo 1,67 g/Nm<sup>3</sup> com ferro e 3,67 g/Nm<sup>3</sup> na olivina natural. Os autores apontaram que estes resultados

comprovam que o ferro ao ser impregnado na olivina aprimora o efeito catalítico de craqueamento do alcatrão.

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi utilizada como catalisador na gaseificação a vapor do *Miscantus grass* por Khelfa *et al.* (2009). A hematita foi incorporada em duas concentrações (1% e 3% em massa) na biomassa, e após esta mistura foi transformada em pellets com diâmetro de 14 mm. O processo foi realizado em um reator tubular com uma taxa de vapor de 0,15 mL/min e uma faixa de temperaturas de 700° a 850°C. Os resultados mostraram que a conversão dos pellets em base seca e livre de cinzas aumenta com temperaturas mais elevadas, e que com 3% de hematita, a conversão fica próxima de 100%. Na temperatura de 850°C os autores analisaram os gases formados, e mostraram que o rendimento mássico de hidrogênio com o catalisador foi maior do que sem a presença dele, sendo 2,1% sem catalisador, 3,6% com 1% de hematita e 4,1% com 3% de hematita. O monóxido de carbono também apresentou aumento em seu rendimento mássico com a utilização do catalisador, isto é, 47,3% sem catalisador e 58,0% com 3% de hematita. Os autores indicaram que o ferro atua no craqueamento do alcatrão durante o processo de gaseificação, e devido a isto tem se um aumento na produção dos gases e na conversão da biomassa.

O estudo de Mastuli *et al.* (2017) utilizou como biomassa folha de palmeira para verificar a influência de catalisadores a partir do óxido de magnésio (MgO) na gaseificação a vapor. Os autores impregnaram o óxido de magnésio com três soluções contendo zinco, cobre e níquel, para ter uma incorporação de 20% em massa desses metais ao óxido de magnésio. Os ensaios de gaseificação a vapor foram realizados em um reator de bancada a temperatura de 380°C e uma pressão de 22,1 MPa. Os resultados apontaram o rendimento do gás para biomassa sem catalisador de 55,0 mmol/ml, enquanto com o magnésio este rendimento foi próximo (55,4 mmol/ml). Entretanto, ao incorporar os metais há um aumento no rendimento. O níquel elevou o rendimento para 72,7 mmol/ml e o cobre para 81,1 mmol/ml. Já o zinco obteve o maior rendimento (118,1 mmol/ml).

Os rendimentos do monóxido de carbono e do dióxido de carbono foram reduzidos com a utilização dos catalisadores, enquanto o rendimento do metano se manteve constante nos ensaios de Mastuli *et al.* (2017). O hidrogênio sem o catalisador apresentou um rendimento de 35,4 mmol/ml, enquanto ao adicionar o óxido de magnésio o rendimento aumentou em 9,2%. Os demais óxidos elevaram o

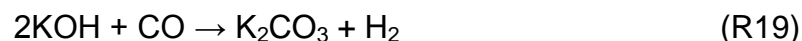
rendimento do hidrogênio para 74,7% com o níquel, 92,2% com o cobre e 192,5% com o zinco tendo um valor de 103,5 mmol/ml neste catalisador. Os autores indicaram que os catalisadores metálicos utilizados favorecem a reação de reforma a vapor, entretanto a diminuição do rendimento do dióxido de carbono ocorreu devido aos catalisadores adsorverem este gás, sendo uma vantagem adicional do óxido de magnésio para a obtenção de um produto com maior concentração de hidrogênio.

### 3.2.2 Efeito do potássio nos processos termoquímicos

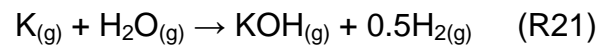
Os metais alcalinos, como o potássio, presentes na estrutura da biomassa, funcionam como catalisadores dos processos termoquímicos. Isto ocorre devido aos metais alcalinos beneficiarem a decomposição dos hidrocarbonetos gerando maior produção de hidrogênio (HU *et al*, 2015).

As reações de gaseificação com o vapor d'água são catalisadas pelos metais alcalinos como o potássio, assim tendo um maior rendimento do gás de síntese. O aumento da conversão de carbono realizado pelo potássio como catalisador inibe a formação de alcatrão, tendo um melhor rendimento no processo (LI *et al*, 2019; ZHANG *et al*, 2014).

MCKEE (1983) propôs o seguinte mecanismo reacional para justificar o aumento da produção de hidrogênio quando se utiliza o vapor d'água como agente de gaseificação, na presença de sais de metais alcalinos.



Segundo (DAHOU, *et. al.*, 2020), em condições de equilíbrio termodinâmico, no caso do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  estar em uma atmosfera inerte, ele é ligeiramente volatilizado como K (g) e  $\text{CO}_2$  (g). Por outro lado, no caso do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  estar em uma atmosfera de vapor d'água, ele é amplamente volatilizado como KOH (g). Essas espécies volatilizadas podem ser explicadas pelas seguintes reações (SEERGEEV, *et. al.*, 2019).



Diante disto, o presente trabalho tem como sua principal contribuição investigar o efeito catalítico do potássio e do ferro na gaseificação a vapor de pellets de capim elefante. Além disto, foi avaliada a produção de pellets do capim elefante.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Capim Elefante

O capim elefante (Figura 3), biomassa que foi utilizada como matéria-prima para a condução dos experimentos de gaseificação, foi plantado na Fazenda Escola da Universidade de Caxias do Sul (UCS), localizada no distrito de Fazenda Souza, na cidade de Caxias do Sul-RS (latitude  $-28^{\circ}81'44.13$ , longitude  $-51^{\circ}42'55.94$ ).



**Figura 3** - Capim elefante utilizado nos experimentos (Autor).

Para a avaliação da influência do teor de potássio presente na biomassa no processo de gaseificação, diferentes concentrações de fertilizante foram aplicadas no cultivo do capim elefante. Os fertilizantes ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), superfosfato triplo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e cloreto de potássio (KCl) foram aplicados para o cultivo do capim elefante.

A Tabela 3 apresenta as quantidades de fertilizante adicionados em cada uma das culturas que foram plantadas na Fazenda Escola da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O fertilizante foi adicionado em duas partes iguais, com intervalo de 55 dias entre as aplicações, em áreas de  $10,5 \text{ m}^2$  cada. As amostras



foram colhidas com 6 meses de cultivo, 72 dias após a segunda fertilização. Na amostra nomeada T0 não houve adição de fertilizante, as amostras nomeadas T1 e T2 não foram utilizadas nesse estudo, a T1 apresenta a quantidade ideal dos fertilizantes a partir da verificação do solo, enquanto na amostra T3 foi aplicado o dobro de KCl ideal para o crescimento da do capim elefante afim de que apresentasse maior teor de potássio em sua composição.

**Tabela 3** - Concentrações do fertilizante adicionado nas amostras (POLO, 2018)

Amostra	Adição de Uréia (g)	Adição de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	Adição de KCl (g)
T0	0	0	0
T1	115	436	214
T2	115	436	321
T3	115	436	428

O capim elefante foi colhido por um trator Agrale 4230.4 Forza 30. Após a colheita, as amostras de capim elefante foram mantidas em uma estufa agrícola (150 m<sup>2</sup>) com cobertura plástica, por 45 dias até serem processadas. As amostras, ao saírem da estufa, passaram por uma trilhadeira da marca Maqtron para corte das folhas e colmos antes de serem armazenadas até sua utilização. O armazenamento das amostras ocorreu em sacos ao abrigo de luz.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Produção dos Pellets de Capim Elefante

A produção dos pellets das amostras (T0 e T3) de capim elefante foi realizada numa peletizadora laboratorial com matriz circular da Universidade do Centro Oeste do Paraná (UNICENTRO), apresentada na Figura 4. A peletizadora possui uma matriz com diâmetro de 6 mm, e opera a rotação de 1200 rpm, e o processo foi na seguinte faixa de temperatura de operação: 35 - 45°C.



**Figura 4** - Peletizadora Amandhus Kahl(a) e os pellets de capim elefante(b) (Autor).

#### 4.2.1.1 Adição do Óxido de Ferro no Capim Elefante

O óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi incorporado a biomassa (capim elefante) conforme a metodologia utilizada por KHELFA et. al. (2009). O óxido de ferro foi incorporado a amostra T0 de capim elefante.

O óxido de ferro (Moderna), passante na peneira de 60 mesh foi diluído em água deionizada. Foram preparadas duas soluções para a impregnação do ferro no capim elefante. Na primeira solução foi diluído 0,75g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,52 g Fe) em 200 mL de água, enquanto na segunda solução foi diluído 1,55g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,08 g Fe) em 200 mL de água. A impregnação do ferro foi conduzida com 20 g de capim elefante. Inicialmente colocou-se a solução de óxido de ferro sob agitação durante 30 minutos, em seguida o capim elefante foi imerso nessas soluções de óxido de ferro ficando sob agitação durante 6 horas. Após, a amostra foi seca em estufa por 2 h a temperatura de 105 °C. Após esse processo, as duas amostras foram peletizadas segundo a metodologia apresentada anteriormente.

Ao longo do trabalho, a amostra preparada com a solução 0,75 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / 200 mL de água foi nomeada como T0Fe1, enquanto a amostra preparada com a solução 1,55 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / 200 mL de água foi nomeada como T0Fe2. Na Figura 5 são apresentados os pellets de capim elefante (T0Fe2), onde pode se observar uma mudança em relação a sua cor devido a presença do catalisador.



**Figura 5** - Pellets de capim elefante com a adição do óxido de Ferro (Autor).

Com o intuito de verificar a concentração de ferro nos pellets foi conduzida a análise de metais. O teor de metais alcalinos e não alcalinos presentes nas amostras de capim elefante e nos pellets foram determinados no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da UCS. A amostra é submetida à digestão com ácido nítrico e perclórico concentrado a 210°C, e posterior quantificação em absorção atômica. Mais detalhes sobre esta metodologia estão disponíveis no estudo de SILVESTRE (2016).

As concentrações de ferro nos pellets são apresentadas na Tabela 4. A menor concentração nos pellets impregnados com ferro, em relação à massa adicionada nas soluções, está associada a perdas por solubilização.

**Tabela 4** - Concentração de ferro nos pellets de capim elefante (Autor).

Amostra	Concentração Fe (mg/kg)	Concentração Fe (% massa)
T0	291,6	0,0291
T3	136,4	0,0136
T0Fe1	13026,8	1,3026
T0Fe2	32034,1	3,2034

As concentrações dos demais metais e não metais presentes nas amostras são apresentadas na Tabela 5. A incorporação do óxido de ferro aumentou a quantidade de sódio e boro em relação ao T0, nos demais elementos à concentração ficou próxima da amostra sem adubação. O aumento do sódio e do

boro ocorreu possivelmente pela presença desses elementos na água em que foi feita a solução.

**Tabela 5** - Concentração de metais nas diferentes amostras de capim elefante (Autor).

Amostra	Boro (mg/kg)	Cálcio (g/kg)	Cobre (mg/kg)	Fósforo (g/kg)	Sódio (mg/kg)
T0	3,3	2,9	5,0	0,9	72,4
T3	3,0	2,3	3,9	1,5	42,6
T0Fe1	5,0	2,4	4,9	0,6	112,2
T0Fe2	16,7	2,3	6,8	0,6	102,3
	Potássio (g/kg)	Magnésio (g/kg)	Manganês (mg/kg)	Zinco (mg/kg)	
T0	7,8	2,3	180,4	24,0	
T3	17,0	2,5	181,3	17,7	
T0Fe1	10,0	1,9	173,7	21,6	
T0Fe2	8,5	2,1	180,1	21,8	

O efeito da adubação pode ser observado pela maior concentração de fósforo (1,5 g/kg) e potássio (17,0 g/kg) na amostra T3. Os principais catalisadores inorgânicos do processo de gaseificação são o potássio, o ferro, o cálcio, o magnésio e o sódio, enquanto o alumínio e o silício inibem o processo catalítico. (FERREIRA *et. al.*, 2019b).

Após o processo de gaseificação foi calculado o percentual de retenção dos metais alcalinos nas cinzas segundo a equação (1).

$$\text{Retido (\%)} = \frac{m_f \cdot Y_f}{m_0 \cdot Y_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde  $m_f$  é a massa final de sólidos remanescentes no reator após o processo de gaseificação,  $m_0$  a massa inicial alimentada no reator,  $Y_f$  e  $Y_0$  são as frações mássicas dos metais no final e no início dos experimentos, respectivamente.

## 4.2.2 Caracterização dos pellets de Capim Elefante

O Brasil ainda não possui normas técnicas para certificar a qualidade de pellets. Desta forma, para a classificação dos pellets foi utilizada a norma europeia ENplus®. A referida norma determina alguns padrões como tamanho (comprimento e diâmetro), densidade aparente, umidade e cinzas, entre outras propriedades para pellets.

A densidade a granel dos pellets e do capim elefante foi feita a partir da adaptação da norma BS EN ISO 17828:2015. A única modificação em relação a norma foi o volume do recipiente utilizado, ou seja, as amostras foram pesadas em recipientes de 500 mL, este ensaio foi realizado em triplicata.

### 4.2.2.1 Análise Imediata

Os teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo dos pellets de capim elefante, seguiram as orientações da norma ASTM D1762-84. Todas essas análises foram realizadas em triplicata.

### 4.2.2.2 Análise Elementar e Poder Calorífico

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade de Campinas (Unicamp). Nesta análise são obtidas as concentrações mássicas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre dos pellets. O teor de oxigênio é obtido por diferença, conforme apresentado na Equação 2.

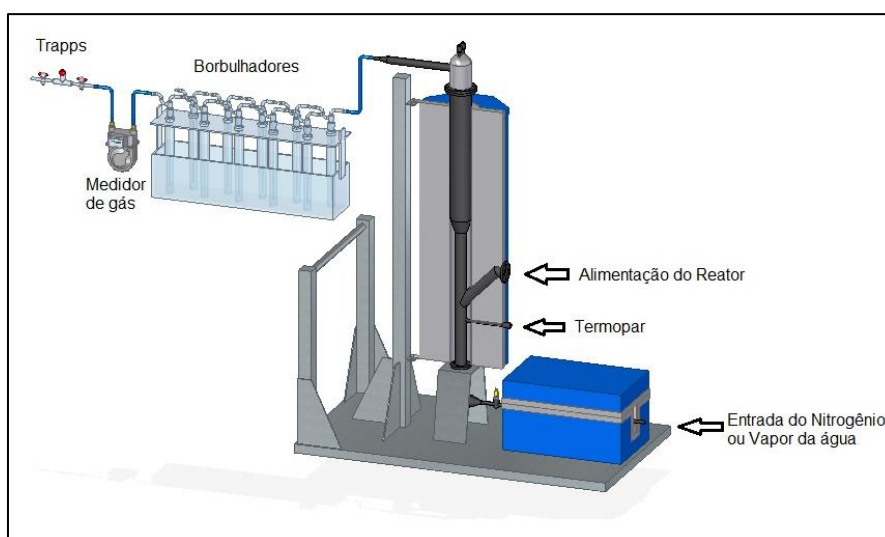
$$O (\%) = 100 - C - H - N - S - \text{Cinzas} \quad (2)$$

O poder calorífico foi obtido através da Equação 3 (BASU, 2010). Além das concentrações obtidas na análise elementar, para se obter o poder calorífico superior das amostras é necessário o teor de cinzas.

$$\text{Poder Calorífico} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,40 - 15,1N - 21,1\text{Cinzas} \quad (3)$$

#### 4.2.2 Ensaios de Gaseificação dos pellets de Capim Elefante

O processo de gaseificação dos pellets de capim elefante foi conduzido no sistema apresentado na Figura 6. O reator possui diâmetro de 0,045 m na parte inferior e diâmetro de 0,090 m na parte superior. O vapor d'água saturado utilizado como agente de gaseificação foi produzido através de um boiler na pressão de 7 bar. A jusante do boiler, há uma válvula redutora de pressão, de forma que os ensaios de gaseificação com vapor d'água foram conduzidos a pressão atmosférica. Detalhes do sistema utilizado para a gaseificação a vapor podem ser obtidos no estudo de LAZZAROTTO *et al.*, (2020).



**Figura 6** – Aparato experimental utilizado nos experimentos de gaseificação a vapor dos pellets de capim elefante (Adaptado de LAZZAROTTO *et al.*, 2020).

Um conjunto de dez borbulhadores associados em série são utilizados para a condensação dos vapores condensáveis (maior peso molecular), sendo o primeiro e o último vazios e os demais contendo 100 mL de álcool isopropílico em cada. Neste caso, fez-se uso da norma CEN BT/TF 143 (adaptada), onde todos os borbulhadores foram acondicionados em uma caixa contendo banho de gelo com o objetivo de manter os borbulhadores a baixas temperaturas ( $\approx -5^{\circ}\text{C}$ ). A coleta do gás não-condensável foi realizada fazendo-se uso de coletores (*traps*), conforme apresentado na Figura 7, os quais estão representados no final do esquema da Figura 6. Antes da passagem pelo coletor, há um medidor de gás do tipo diafragma, utilizado para a medição do volume do gás produzido.



**Figura 7** - Coletor de gás (*trap*) utilizado na gaseificação (Autor).

Inicialmente, o reator é aquecido sob fluxo de gás inerte  $N_2$  (0,4 L/min) a uma taxa de 30 °C/min até alcançar a temperatura final de 900 °C. Após chegar na temperatura desejada, o fluxo de gás inerte é substituído por vapor d'água. A vazão de vapor d'água (0,4 kg/h) é controlada por um rotâmetro. No momento que não é mais observada formação de bolhas nos borbulhadores é conduzida a alimentação da amostra (15 gramas de pellets), cada experimento de gaseificação foi realizado com um tempo de 30 minutos após a alimentação. Tal procedimento é adotado para garantir que todo o  $N_2$  foi removido do reator. A conversão da biomassa no processo de gaseificação a vapor do capim elefante foi determinada através da Equação 4.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i - (m_i \cdot C)} \cdot 100 \quad (4)$$

onde  $m_i$  é a massa de pellet alimentado,  $m_f$  a massa final no reator após o ensaio de gaseificação e  $C$  é a fração mássica de cinzas da amostra.

#### 4.2.2.3 Análise dos Gases não-condensáveis

Os gases não-condensáveis produzidos pelo processo de gaseificação dos pellets de biomassa ( $H_2/CO/CH_4/CO_2$ ) foram analisados em um cromatógrafo gasoso (CG), da marca Dani Master GC, utilizando um detector por condutividade térmica (TCD – Thermal Conductivity Detector). No CG foi acoplada uma coluna capilar da marca Supelco® Analytical, modelo Carboxen™ 1006 com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 m de espessura de filme. Gás Hélio (He) foi utilizado como arraste na determinação de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ . Para a determinação de  $H_2$ , nitrogênio ( $N_2$ ) foi utilizado como gás de arraste.

A análise de hidrocarbonetos com maior massa molar (etano, propano, propeno, acetileno, propadieno, n-butano, isobutano) foi realizada com detector de ionização de chama (FID – *Flame Ionization Detector*) e uma coluna capilar da Agilent® *Technologies* com comprimento de 50 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 10 µm de espessura de filme. A coluna é do tipo tubular aberta de camada porosa (PLOT – *Porous Layer Open Tubular*), produzida em óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com sais de cloreto de potássio (KCl).

O rendimento de gás (Y) ao longo do tempo de gaseificação foi obtido a partir da Equação (5).

$$Y \left( \frac{Nm^3}{kg} \right) = \frac{V_i}{m} \quad (5)$$

sendo:

Y: rendimento de gás (Nm<sup>3</sup>/kg pellet);

m: massa de pellet alimentada no reator (kg);

V<sub>i</sub>: volume de gás produzido no tempo t (Nm<sup>3</sup>).

O poder calorífico superior (PCS) do gás ao longo do processo de gaseificação a vapor foi obtido a partir da Equação (6). O cálculo leva em consideração as frações molares de cada uma das espécies combustíveis presentes do gás.

$$PCS \left( \frac{MJ}{Nm^3} \right) = \frac{(\sum_0^t y_i \cdot \Delta H_c^0)}{0,0224} \quad (6)$$

sendo:

y<sub>i</sub> é a fração molar do gás i no tempo t (mol/mol<sub>gás</sub>);

ΔH<sub>c</sub><sup>0</sup> é o calor de combustão do gás i (MJ/mol).

A Tabela 6 apresenta o calor de combustão dos gases combustíveis presentes no gás produzido no processo de gaseificação a vapor dos pellets.

**Tabela 6** - Calor de Combustão das espécies combustíveis

Espécie	PCS (MJ/mol)
CH <sub>4</sub>	0,890
CO	0,282
H <sub>2</sub>	0,285



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE IMEDIATA DOS PELLETS DE CAPIM ELEFANTE

Os valores da umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo são apresentados na Tabela 7. A norma ENplus® estabelece que a umidade seja menor que 10% e o teor de cinzas não ultrapasse 2%. Os pellets de capim elefante ficaram dentro do limite para a umidade, entretanto todas as amostras possuem teor de cinzas maior que o padrão estipulado pela ENplus®.

**Tabela 7 - Análise Imediata dos Pellets de Capim elefante (Autor).**

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo(%)
T0	6,99 ± 0,16	4,77 ± 0,08	78,11 ± 1,36	17,12 ± 1,28
T3	8,05 ± 0,27	3,39 ± 0,17	79,59 ± 0,71	17,02 ± 0,58
T0Fe1	8,96 ± 0,44	7,03 ± 0,18	73,64 ± 0,77	19,33 ± 0,60
T0Fe2	8,14 ± 0,12	10,04 ± 0,15	72,82 ± 0,56	17,14 ± 0,43

DE CONTO *et. al.* (2016) reportaram uma umidade de 10,63% no capim elefante, enquanto BRAGA *et. al.* (2014) reportaram uma umidade de 10,04%, acima da umidade presente no pellet T0 (6,99%). Os pellets de capim elefante apresentaram valores de umidade de 7,89% (GARCIA *et. al.*, 2018) e 8,83% (SILVA *et. al.*, 2020), semelhante ao observado para a amostra T0. A redução da umidade nos pellets, diante da umidade presente no capim elefante, sugere a remoção de umidade no processo de produção dos pellets. BRAGA *et al* (2014) reportaram um percentual de matéria volátil de 77,00 para o capim elefante valor próximo ao da amostra T0.

A presença do ferro nos pellets elevou o teor de cinzas, ou seja, T0Fe1 (7,03%) e T0Fe2 (10,04%). A amostra T3 apresentou um teor de cinzas menor que T0. Conforme apresentado na Tabela 5, houve um aumento de fósforo e potássio na amostra T3. Entretanto, esses elementos não contribuíram para o aumento do teor de cinzas na amostra T3.

## 5.2 ANÁLISE ELEMENTAR E PODER CALORIFICO

A Tabela 8 apresenta as frações mássicas de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio, bem como o seu respectivo poder calorífico calculado conforme a Equação 2, nas diferentes amostras investigadas neste estudo.

**Tabela 8** - Análise elementar e poder calorífico dos pellets de capim elefante (Autor).

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Poder Calorífico (MJ/kg)
T0	43,17	7,52	0,13	0,65	43,76	19,31
T3	43,06	7,68	0,13	0,98	44,76	19,38
T0Fe1	45,26	6,42	0,15	0,68	40,46	19,03
T0Fe2	44,00	6,19	0,15	0,65	38,97	18,41

Segundo a análise elementar das amostras T0 e T3 fica evidente que não houve variação nas frações mássicas de carbono, hidrogênio e enxofre. Entretanto, a amostra T3 apresentou uma fração mássica de nitrogênio superior a amostra T0, associada à sua adubação com NPK. As amostras T0 e T3 possuem poder calorífico semelhante, tendo em vista a semelhança na sua composição elementar (Carbono/Hidrogênio/Enxofre). O poder calorífico dos pellets ficaram acima do reportado na literatura para o capim elefante, isto é, entre 15 e 16 MJ/kg (BRAGA, *et. al.*, 2021).

Ambas as amostras (T0 e T3) ficaram acima do limite máximo estabelecido de enxofre pela norma ENplus® (0,05 %), enquanto o poder calorífico de ambas as amostras (T0 e T3) apresentaram poder calorífico superior ao limite mínimo estabelecido pela referida norma (16.560 kJ/kg).

BRAGA *et al.* (2021) reportaram que um pré-tratamento com água aumenta a concentração de carbono no capim elefante. O procedimento de adição do ferro nas amostras T0Fe1 e T0Fe2 foi em um meio aquoso, esta etapa pode ter elevado o percentual de carbono em relação a amostra T0. Assim como as demais amostras a densificação da biomassa produziu pellets com ferro poder calorífico superior ao limite da norma ENplus®.

### 5.3 PROPRIEDADES DOS PELLETS

Na Tabela 9 são apresentadas as dimensões dos pellets de capim elefante produzidos neste estudo, bem como as suas densidades aparentes.

**Tabela 9** - Densidade e dimensões dos pellets de capim elefante (Autor).

Amostra	Comprimento (cm)	Diâmetro (mm)	Densidade a granel (kg/m <sup>3</sup> )
T0	2,2 ± 0,25	6,00	631,6 ± 2,05
T3	2,4 ± 0,29	6,00	619,2 ± 1,98
T0Fe1	2,0 ± 0,25	6,00	593,6 ± 4,27
T0Fe2	2,3 ± 0,17	6,00	709,3 ± 2,46

A norma ENplus® determina que os pellets tenham entre 0,315 a 4,0 cm de comprimento e um diâmetro entre 6 e 8 mm. Todos os pellets de capim elefante produzidos se encontram dentro destes parâmetros, sendo o comprimento entre 2,0 e 2,4 cm e o diâmetro de 6 mm devido a matriz que foi utilizada. SILVA *et. al.* (2020) também produziram pellets de capim elefante dentro da norma europeia, porém o pellet apresentou um comprimento de 1,7 cm ± 0,13.

A densidade a granel é uma das principais propriedades dos pellets, pois uma densidade aparente elevada favorece a logística da biomassa. O capim elefante apresentou uma densidade aparente de 73,6 kg/m<sup>3</sup>, enquanto os pellets apresentaram densidades aparentes entre 593-709 kg/m<sup>3</sup>.

A norma ENplus® estabelece que um pellet para ser comercializado deve ter entre 600 até 750 kg/m<sup>3</sup> de densidade a granel. Os pellets T0, T3 e T0Fe2 apresentaram densidade aparente adequada para comercialização, enquanto o pellet T0Fe1 apresentou densidade aparente inferior ao estabelecido na referida norma. Braga *et. al.* (2021) reportaram que um pré-tratamento do capim elefante com água pode retirar os extrativos da biomassa assim reduzindo a sua densidade, isso pode ter ocorrido na amostra T0Fe1 devido a sua densidade ser menor que as demais. As densidades aparentes dos pellets estão próximas aos valores reportados nos trabalhos de SILVA *et. al.* (2020) e GARCIA *et. al.* (2018), os quais obtiveram valores de densidade aparente para o pellet do capim elefante de 654,1 kg/m<sup>3</sup> e 674,7 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

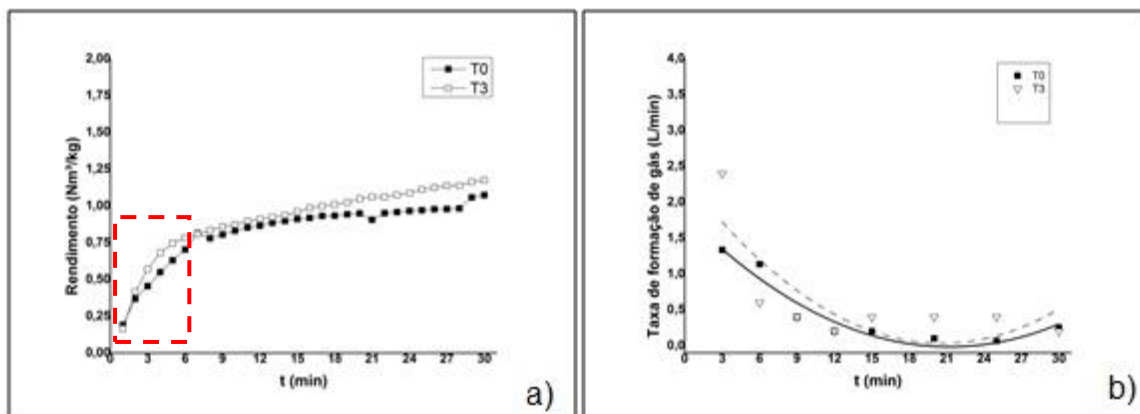
A densidade energética de um pellet pode ser obtida através do produto do poder calorífico e da densidade aparente. O pellet T0 apresenta uma densidade energética de 12,19 GJ/m<sup>3</sup> e o T3 de 12,00 GJ/m<sup>3</sup>. GARCIA *et. al.* (2018) obtiveram um valor de densidade energética para o pellet de capim elefante de 12,18 GJ/m<sup>3</sup>, valor próximo aos obtidos para as amostras T0 e T3.

#### 5.4 GASEFICAÇÃO DOS PELLETS T0 E T3

Os rendimentos de gás obtidos na gaseificação a vapor das amostras T0 e T3 são apresentados na Figura 8 (a). A amostra T0 apresentou rendimento final de 1,07 Nm<sup>3</sup>/kg e uma conversão de 85,9%, enquanto o rendimento da amostra T3 foi de 1,17 Nm<sup>3</sup>/kg para uma conversão de 91,5%. Na fase inicial da reação (até 06 minutos – em destaque na Figura 8 (a)), o rendimento de gás da amostra T3 foi superior à da amostra T0, tal como pode ser exemplificado para 3 minutos de reação, onde o rendimento de gás da amostra T3 foi de 0,57 Nm<sup>3</sup>/kg, enquanto o rendimento de gás da amostra T0 foi de 0,45 Nm<sup>3</sup>/kg.

Segundo DAHOU *et. al.* (2020), acima de 450° C a presença de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) possui efeito nas etapas de pirólise e gaseificação. Sabe-se que gases de pirólise (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>) e gases inorgânicos (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCl, KCl, etc.) são liberados na fase inicial da reação (pirólise), durante a devolatilização da biomassa (BJORKMAN e STROMBERG, 1997). Ainda segundo DAHOU *et. al.* (2020), em uma pirólise a alta temperatura (em torno de 800°C) ocorre uma devolatilização adicional da biomassa catalisada por hidróxido de potássio (KOH) em fase gás. Conforme a reação R21, uma atmosfera de vapor de água favorece a formação de KOH em fase gás. Diante disto, o maior rendimento de gás da amostra T3 na fase inicial de reação (até 06 minutos) deve estar associado ao efeito catalítico do potássio sobre a devolatilização da biomassa (etapa de pirólise), tendo em vista a sua maior concentração nesta amostra.

**Figura 8** - Rendimento de gás (a) e Taxa de formação de gás (b) da gaseificação a vapor dos pellets T0 e T3 (Autor).



Na fase final da reação (acima de 15 minutos) ocorrem preferencialmente as reações de gaseificação do char formado na fase inicial (pirólise). SU *et. al.*, (2015) e FRANCO *et. al.*, (2003) apontaram que a altas temperaturas, a gaseificação a vapor do char ( $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ ) e a reação de deslocamento água-gás ( $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$ ) são as reações dominantes, e o hidrogênio ( $H_2$ ) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) são preferencialmente gerados a partir destas reações. A presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos (AAEMs) catalisam a reação de gaseificação a vapor do char (reação heterogênea), bem como a reação de deslocamento água-gás (reação homogênea em fase gás). O efeito em reações heterogêneas é atribuído aos AAEMs em fase sólida existentes no char, enquanto o efeito de promoção nas reações homogêneas é atribuído a AAEMs em fase gás, volatilizados a partir da biomassa (JIANG, *et. al.*, 2015). Desta forma, na fase final da reação o maior rendimento de gás observado da amostra T3 também deve estar associado ao efeito catalítico do potássio. Na figura 8 (b) é possível observar que a taxa máxima de formação de gás de ambas as amostras (T0/T3) ocorre no início da reação (3 minutos), diminuindo continuamente com o avanço da reação.

A partir da Equação 1 foi calculado o balanço de massa dos AAEMs (K/Ca/Mg) foram obtidas as suas quantidades mássicas retidas na fase sólida após a reação de gaseificação a vapor (Tabela 10).

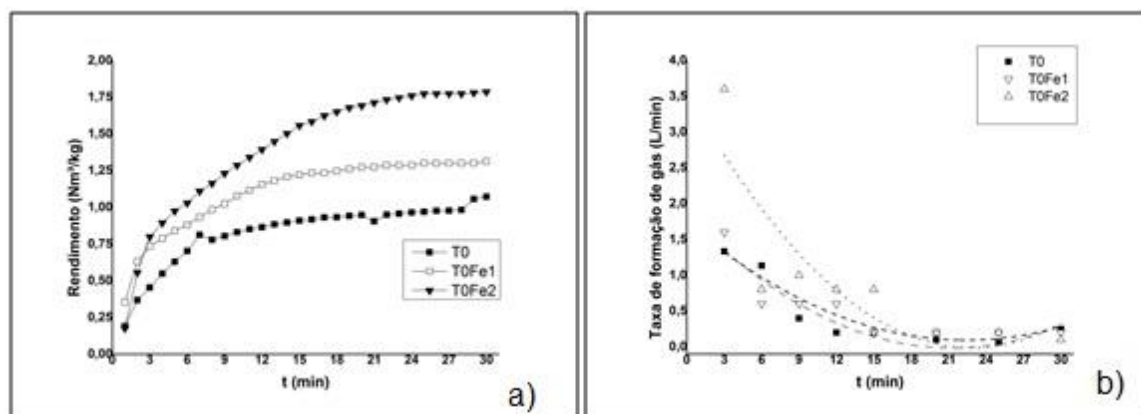
**Tabela 10** - Balanço de massa dos AAEMs no processo de gaseificação a vapor (Autor).

Amostra	K (g/kg)		Ca (g/kg)		Mg (g/kg)		Massa na gaseificação (g)		AAEMs Retido (%)		
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	K	Ca	Mg
T0	7,8	42,4	2,9	12,1	2,3	10,6	15,78	1,95	67,17	51,56	56,95
T3	17,0	55,9	2,3	14,4	2,5	17,1	15,27	1,76	37,90	72,16	78,84
T0Fe1	10,0	35,9	2,4	12,9	1,9	9,5	15,26	1,60	37,64	56,36	52,42
T0Fe2	8,5	7,4	2,3	1,4	2,1	1,6	15,37	1,26	7,14	4,99	6,25

Conforme a Tabela 10, houve uma maior volatilização do potássio ao longo do processo de gaseificação a vapor da amostra T3 (37,9%) em relação a amostra T0 (67,2%). A maior volatilização do potássio na amostra T3 pode ter contribuído na reação de deslocamento água-gás (fase gás). Da mesma forma, a maior concentração de potássio na fase sólida da amostra T3 (55,9 g/kg) também contribuiu para a gaseificação a vapor do char. A amostra T0Fe2 apresentou baixa retenção dos AAEMs, sugerindo que o ferro contribuiu para sua volatilização. FERREIRA *et. al.* (2019b) reportaram que durante a gaseificação a vapor do char de capim elefante a 900°C houve a volatilização de 60 % (em massa) do potássio (K) presente inicialmente no biochar.

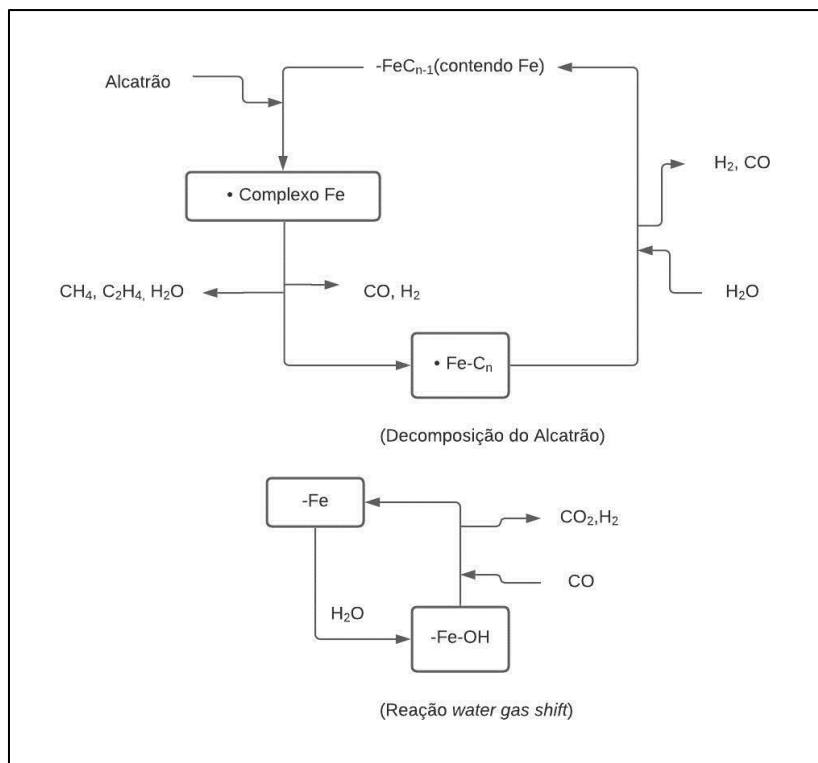
### 5.5 GASEIFICAÇÃO DOS PELLETS T0Fe1 E T0Fe2

Os rendimentos de gás obtidos na gaseificação a vapor das amostras T0Fe1 e T0Fe2 são apresentados na Figura 9 (a). Ambas as amostras com óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apresentaram maior rendimento de gás em relação a amostra T0. A amostra T0Fe1 apresentou rendimento final de 1,31  $\text{Nm}^3/\text{kg}$  e uma conversão de 96,3%, enquanto o rendimento da amostra T0Fe2 foi de 1,79  $\text{Nm}^3/\text{kg}$  para uma conversão de aproximadamente 100%. A presença do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) provocou um aumento do rendimento em relação a amostra T0 de 22,4% e 67,2% das amostras T0Fe1 e T0Fe2, respectivamente.



**Figura 9** - Rendimento de gás (a) e Taxa de formação de gás (b) da gaseificação dos pellets T0, T0Fe1 e T0Fe2 (Autor).

HUANG *et al.* (2013) conduziram experimentos de gaseificação a vapor de Pinus (*sawdust of pine*) em um reator de leito fluidizado borbulhante. Nos experimentos foram adicionadas 150 g de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no leito, e a alimentação da biomassa foi de  $0,11 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Os autores reportaram um rendimento de gás a  $800^\circ\text{C}$  de  $1,41 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ , bem como uma conversão de 92,9%. UDDIN *et al.* (2008) postularam um mecanismo para a catálise do óxido de ferro em um processo de gaseificação de biomassa, conforme Figura 10.



**Figura 10** - Mecanismo de catálise do óxido de ferro em um processo de gaseificação (adaptado de UDINN et al., 2008).

Na primeira etapa da reação o ferro da superfície (-Fe) conectado ao óxido de ferro reage com alcatrão (*tar*) produzido na gaseificação da biomassa para produzir  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Em uma segunda etapa, o  $\text{CO}$  produzido é convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  pela reação de deslocamento - *water-gas shift* – (R9) sobre o sítio ativo de óxido de ferro (grupo hidroxila de superfície), que é diferente do sítio ativo para a decomposição do alcatrão.

Segundo os autores, a atividade do catalisador de óxido de ferro para a reação R9 diminuiu com o seu uso cíclico, mas a atividade do sítio ativo para a decomposição do alcatrão permanece relativamente constante. Os autores sugerem que a redução da atividade do sítio ativo para a reação R9 está associada a deposição de carbono.

Desta forma, o aumento do rendimento de gás nas amostras com óxido de ferro deve estar associado ao craqueamento do alcatrão para a formação de gases não-condensáveis ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ).

Da mesma forma que nas amostras sem óxido de ferro, é possível observar na figura 9 (b) que a taxa máxima de formação de gás de ambas as amostras (T0Fe1 e T0Fe2) ocorre no início da reação (3 minutos), diminuindo continuamente com o avanço da reação.



## 5.6 CONCENTRAÇÃO DOS GASES AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO A VAPOR

A análise cromatográfica (CG) de gases com maior massa molar (C2-C4) foi conduzida para a gaseificação da amostra T0, devido a essa amostra não possuir nenhum dos catalisadores estudados (Tabela 11).

**Tabela 11** - Concentração dos gases de maior massa molar (C2-C4) na gaseificação do pellet T0 (Autor).

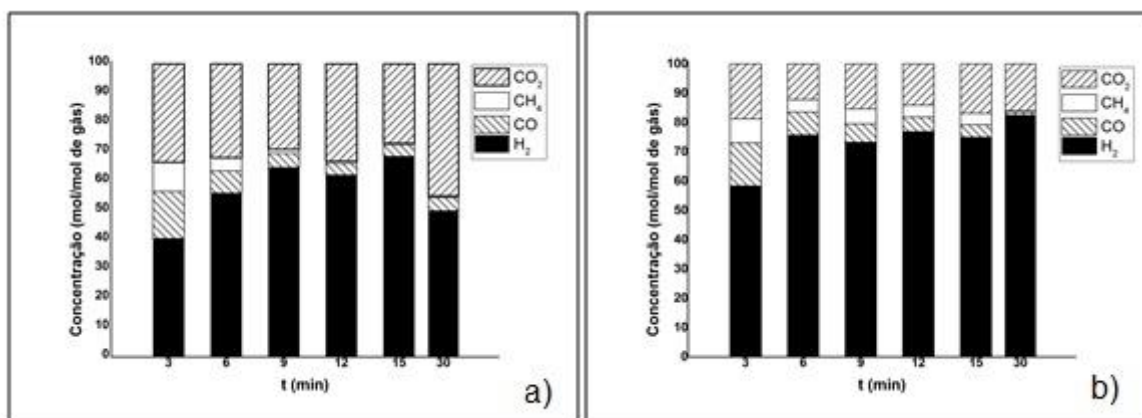
Tempo (minutos)	(%mol/mol)						
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
3	0,013	n.d.	n.d.	1,242	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,011	n.d.	n.d.	1,233	n.d.	n.d.	n.d.
9	0,008	n.d.	n.d.	0,988	n.d.	n.d.	n.d.
12	0,004	n.d.	n.d.	0,525	n.d.	n.d.	n.d.
15	0,004	n.d.	n.d.	0,497	n.d.	n.d.	n.d.
30	0,005	n.d.	0,006	0,670	n.d.	n.d.	n.d.

O acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) foi o único gás com concentração molar superior a 1% até 6 minutos de reação. Desta forma, nos ensaios de gaseificação com as demais amostras foram avaliadas somente as concentrações dos seguintes gases: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.

As figuras 11(a) e 11(b) apresentam as concentrações dos gases das amostras T0 e T3 em função do tempo de reação. No início da reação de gaseificação a vapor (3 minutos) da amostra T0 (Figura 11 (a)) a concentração de H<sub>2</sub> apresentou seu valor mínimo, aumentando continuamente até 15 minutos. A 30 minutos de reação a concentração de H<sub>2</sub> diminui, enquanto há um aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. As concentrações de CO e CH<sub>4</sub> são máximas a 3 minutos, diminuindo com o avanço da reação. As maiores concentrações de CO e CH<sub>4</sub> no início da reação (3 minutos) devem estar associadas a volatilização destes gases na etapa inicial de pirólise dos pellets. A redução da concentração de CH<sub>4</sub> com o avanço da reação deve estar associada as suas reações de reforma a vapor (R13 e

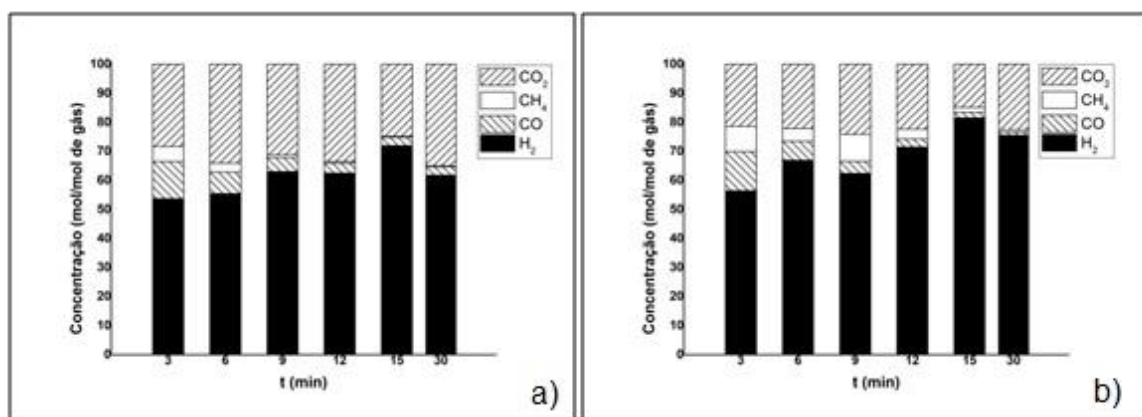
R14), bem como a redução da concentração de CO indica a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (R9).

Na gaseificação a vapor da amostra T3 (Figura 11 (b)) a concentração de  $H_2$  também é mínima no início da reação (3 minutos). Com o avanço da reação há um aumento da concentração de  $H_2$  a 6 minutos, porém esta concentração se mantém relativamente constante até 30 minutos de reação. Ao longo de todo o processo de gaseificação a vapor da amostra T3 a concentração de  $H_2$  é superior à da amostra T0, sugerindo a atividade catalítica do potássio segundo as reações R16 a R19.



**Figura 11** - Concentração dos gases no processo de gaseificação a vapor das amostras T0 (a) e T3 (b) (Autor).

As figuras 12(a) e 12(b) apresentam as concentrações dos gases das amostras T0Fe1 e T0Fe2 em função do tempo de reação.



**Figura 12** - Concentração dos gases no processo de gaseificação a vapor das amostras T0Fe1 (a) e T0Fe2 (b).

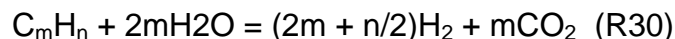
Na gaseificação a vapor de ambas as amostras com óxido de ferro (T0Fe1/T0Fe2) a concentração de H<sub>2</sub> é mínima no início da reação (3 min), e aumenta com o avanço da reação até 15 minutos. A 30 minutos há uma redução da concentração de H<sub>2</sub> para ambas as amostras. Também é possível observar que a concentração de H<sub>2</sub> foi superior a 50 % (mol/mol) para ambas as amostras em todos os tempos de reação investigados, bem como que as concentrações de H<sub>2</sub> na amostra T0Fe2 são superiores as concentrações de H<sub>2</sub> na amostra T0Fe1. Na gaseificação da amostra T0Fe1 a concentração de CH<sub>4</sub> é insignificante a partir de 6 minutos de reação, enquanto para a amostra T0Fe2 sua concentração ainda é relevante até 15 minutos de reação. Para ambas as amostras a concentração de CO é máxima no início da reação (3 minutos), e diminui com o avanço da reação.

A gaseificação a vapor das amostras com óxido de ferro é complexa, pois envolve as reações de gaseificação (Tabela 2), as reações de gaseificação com o vapor d'água catalisadas pelo potássio (K) presente nas amostras (R16 a R21), além das reações envolvendo o óxido de ferro. As principais reações de redução da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na presença dos gases não-condensáveis envolvidos na gaseificação são apresentadas na Tabela 12 (HUANG, *et al.*, 2013).

**Tabela 12** - Reações de redução da Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Adaptado de HUANG *et al.*, 2013)

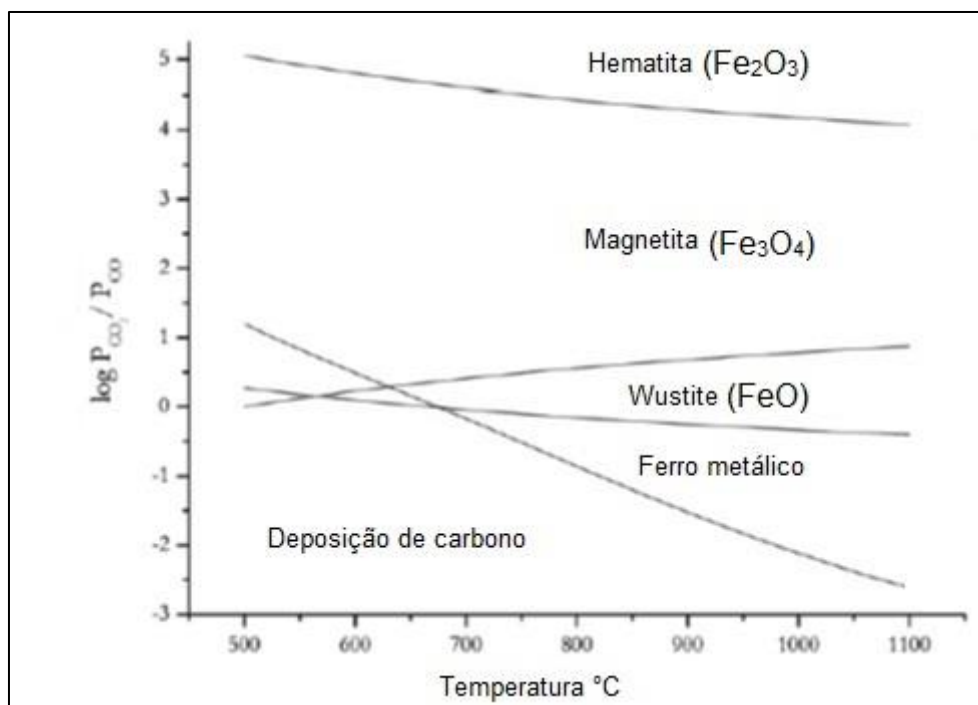
Reação	Entalpia (kJ/mol)	
$\text{CO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-37,67	R22
$\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{FeO}$	-3,22	R23
$\text{H}_2 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-2,01	R24
$\text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{FeO}$	32,44	R25
$\text{CH}_4 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	221,76	R26
$\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{FeO}$	317,87	R27
$\text{C} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	133,65	R28
$\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{FeO}$	164,88	R29

Tem sido reportado que os catalisadores a base de ferro são efetivos para o craqueamento de hidrocarbonetos pesados ( $C_mH_n$ ), segundo a seguinte reação (GAO *et al.*, 2009):



O aumento da concentração de  $H_2$  em ambas as amostras (T0Fe1/T0Fe2) entre 3 e 15 minutos de reação sugere o craqueamento do alcatrão e de hidrocarbonetos pesados na superfície do óxido de ferro. A maior concentração de  $H_2$  e  $CH_4$  até 15 minutos de reação na amostra T0Fe2 indica a intensificação do craqueamento do alcatrão e hidrocarbonetos pesados na superfície do óxido de ferro.

Um método para identificar as diferentes fases do óxido de ferro na presença dos gases redutores formados no processo de gaseificação são as linhas de Ellingham, apresentado a seguir (NORDGREEN, *et al.* 2012).



**Figura 13** - Linhas de Ellingham para as fases do óxido de ferro (Adaptado de NRODGREEN *et al.*, 2012).

A partir da razão ( $P_{CO_2}/P_{CO}$ ) é possível identificar a fase do óxido de ferro ao longo do processo de gaseificação. Considerando que a pressão parcial é definida da seguinte forma:

$$P_a = y_a P \quad (7)$$

Onde  $y_a$  é a fração molar da espécie a,  $P_a$  é a pressão parcial da espécie a e  $P$  é a pressão total, a razão ( $P_{CO_2}/P_{CO}$ ) pode ser obtida por:

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} \quad (8)$$

A Tabela 13 apresenta o valor do log ( $y_{CO_2}/y_{CO}$ ) para as amostras investigadas neste trabalho nos diferentes tempos de reação.

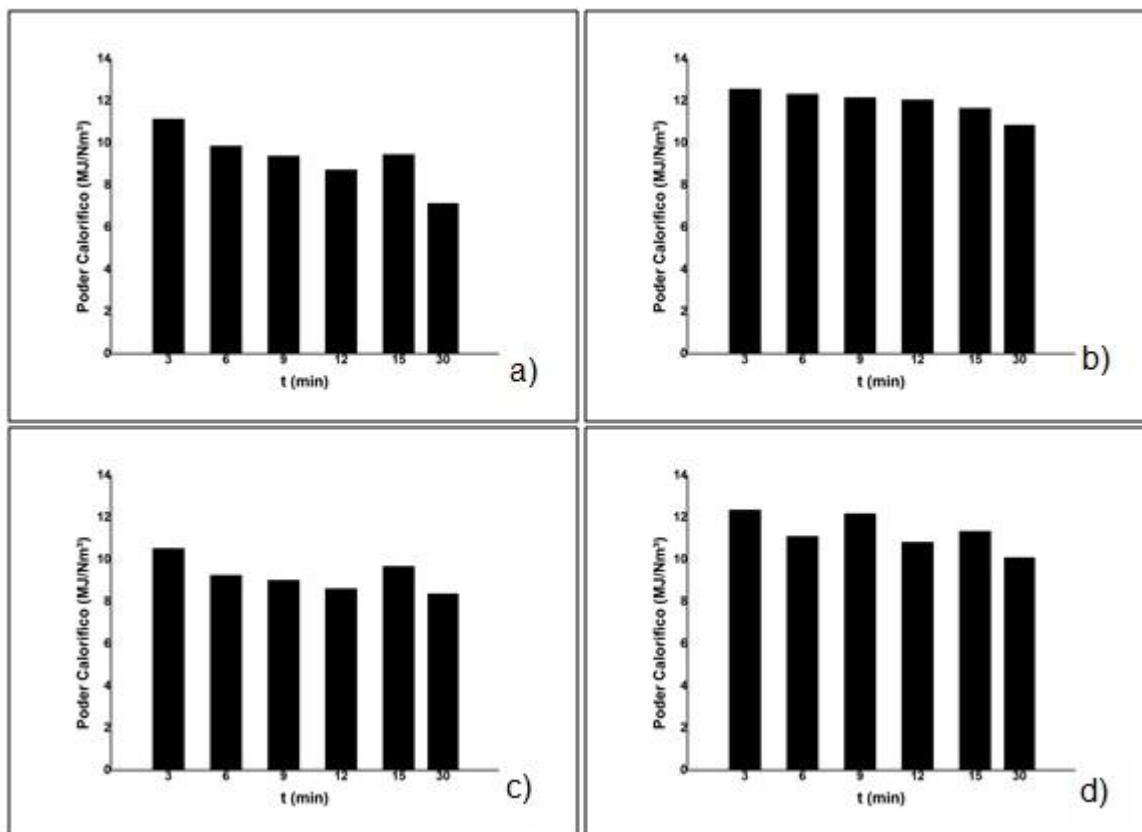
**Tabela 13** - Valor do log ( $y_{CO_2}/y_{CO}$ ) para as amostras de pellets (Autor).

	T0Fe1	T0Fe2
3	0,344	0,198
6	0,661	0,527
9	0,818	0,765
12	0,989	0,907
15	0,934	0,900
30	1,071	1,332

Conforme a Figura 13, para a temperatura de 900°C a fase do óxido de ferro passa a Wustite (FeO) para a razão log ( $y_{CO_2}/y_{CO}$ ) inferior a 0,75, bem como o óxido de ferro passa a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) para a razão log ( $y_{CO_2}/y_{CO}$ ) inferior a 4,5. Para as amostras investigadas há uma tendência de aumento da razão log ( $y_{CO_2}/y_{CO}$ ) com o avanço da reação. Considerando as linhas de Ellingham, para ambas as amostras até 6 minutos de reação, o óxido de ferro estaria na forma de Wustite (FeO), enquanto nos demais tempos de reação o óxido de ferro estaria na forma de Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

## 5.7 PODER CALORIFICO DO GÁS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO A VAPOR

A Figura 14 apresenta o poder calorífico do gás em relação ao tempo de reação das amostras T0 (a), T3 (b), T0Fe1 (c) e T0Fe2(d).

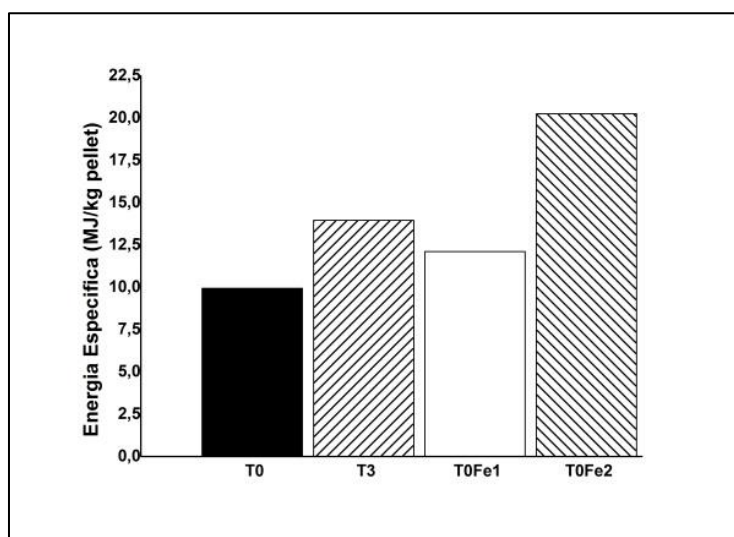


**Figura 14** - Poder calorífico do gás na gaseificação das amostras T0 (a), T3 (b), T0Fe1 (c) e T0Fe2 (d) (Autor).

O poder calorífico médio das amostras T0, T3, T0Fe1 e T0Fe2 foram  $9,28 \pm 1,32$  MJ/Nm<sup>3</sup>,  $11,93 \pm 0,61$  MJ/Nm<sup>3</sup>,  $9,24 \pm 0,78$  MJ/Nm<sup>3</sup> e  $11,31 \pm 0,84$  MJ/Nm<sup>3</sup>, respectivamente. O maior desvio padrão é observado para a amostra T0, enquanto o menor desvio padrão é observado para a amostra T3. As amostras T3 e T0Fe2 apresentaram o maior poder calorífico superior médio. Dentre os gases combustíveis, o metano (CH<sub>4</sub>) apresenta maior calor de combustão (0,89 MJ/mol). Conforme a Figura 11, a concentração de metano nas amostras T0 e T0Fe1 tende a zero a partir de 6 minutos de reação, consequentemente reduzindo o poder calorífico superior destas amostras. Ferreira et al. (2019b) reportaram um poder calorífico médio do gás combustível para a gaseificação do biochar de capim elefante de  $9,2 \pm 0,57$  MJ/Nm<sup>3</sup>, semelhante ao valor da amostra T0.

A partir do produto do poder calorífico superior médio (MJ/Nm<sup>3</sup>) com o rendimento de gás (Nm<sup>3</sup>/kg pellet) se obtém a energia térmica específica do gás (MJ/kg pellet) das amostras investigadas, apresentada na Figura 15. A energia específica da amostra T0Fe2 (20,24 MJ/kg de pellet) se destaca diante das demais

amostras, evidenciando a eficiência catalítica do ferro no processo de gaseificação a vapor de pellets de capim elefante.



**Figura 15** - Energia específica térmica das amostras no processo de gaseificação a vapor (Autor).

## 5.8 CINÉTICA E MECANISMOS DE REAÇÃO

Diferentes autores têm reportado um método para estimar a conversão ( $X$ ) ao longo do processo de gaseificação a partir das concentrações de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  (LE e KOLACZKOWSKI (2015), FERREIRA, *et al.* (2017)). Tendo em vista que na metodologia adotada neste estudo não é possível avaliar a massa remanescente de sólidos nos diferentes tempos de reação do processo de gaseificação a vapor dos pellets de capim elefante, o referido método foi utilizado neste estudo para estimar a conversão ( $X$ ) nos diferentes tempos de reação, e conseqüentemente determinar os mecanismos de reação.

O referido método é baseado na hipótese de que todo o carbono presente na biomassa produz somente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). Considerando as baixas concentrações de metano ( $\text{CH}_4$ ) observadas nos ensaios de gaseificação a vapor dos pellets (Figuras 11 e 12), tal hipótese é adequada para este estudo. Assim, a conversão ( $X$ ) ao longo do processo de gaseificação foi estimada a partir da análise de cromatografia gasosa, de acordo com a Equação 9 (LOPEZ *et al.*, 2016).

$$X = \frac{(n_{\text{CO}_x})_t}{(n_{\text{CO}_x})_{\text{total}}} \quad (9)$$

Onde  $(n_{CO_x})_t$  e  $(n_{CO_x})_{total}$  são os mols de CO e CO<sub>2</sub> em um determinado intervalo de tempo  $\Delta t$  (Equação (10)), e quando tenha sido finalizado o processo de gaseificação (Equação 11), respectivamente.

$$(n_{CO_x})_t = \frac{(y_{CO} + y_{CO_2})Q}{22,4} \Delta t \quad (10)$$

Onde  $y_{CO}$  e  $y_{CO_2}$  são as frações molares médias de CO e CO<sub>2</sub>, e Q é a vazão de gás (NL·min<sup>-1</sup>) em um dado intervalo de tempo ( $\Delta t$ ).

$$(n_{CO_x})_{total} = \frac{\sum_0^t (n_{CO_x})_t}{\frac{m_0 - m_f}{m_0 - m_{ash}}} \quad (11)$$

Onde  $m_0$  é a massa inicial de pellets,  $m_f$  é a massa ao final do experimento de gaseificação,  $m_{ash}$  é a massa de cinzas presentes no pellet e  $t$  é o tempo total do experimento.

O ajuste dos dados experimentais de conversão (X) versus tempo de reação (t) foi conduzido de acordo com o modelo cinético universal de Avrami-Erofeev (PIOTROWSKI *et al.*, 2007, HU *et al.*, 2018). O modelo é baseado na eq. (12), reconhecida como uma equação cinética generalizada de reações químicas no estado sólido. O modelo foi proposto de forma independente por diversos autores (AVRAMI (1939), AVRAMI (1940), AVRAMI(1941), HANCOCK e SHARP (1972)).

$$-\ln(1 - X)^{\frac{1}{n}} = kt \quad (12)$$

Onde k é a constante da taxa de reação (min<sup>-1</sup>), n é uma constante associada à geometria do sistema de reação e X e a conversão do pellet no tempo t.

Os modelos cinéticos utilizados para o ajuste dos dados experimentais são apresentados na Tabela 14. Na Tabela 14 também são apresentados os valores da constante n associados a cada modelo cinético.



**Tabela 14** – Mecanismos cinéticos aplicados para o ajuste dos dados experimentais da reação de gaseificação a vapor (Adaptado de HU et al., 2018; PIOTROWSKI et al., 2007).

Mecanismo Cinético	Equação Cinética	n
<i>First order reaction</i>	$-\ln(1 - X) = kt$ (12)	1
<i>Phase boundary controlled (contracting sphere)</i>	$1 - (1 - X)^{1/3} = kt$ (13)	1,07
<i>Phase boundary controlled (contracting cylinder)</i>	$1 - (1 - X)^{1/2} = kt$ (14)	1,11
<i>One-dimensional diffusion</i>	$X^2 = kt$ (15)	0,62
<i>Two-dimensional diffusion</i>	$(1 - X) \ln(1 - X) + X = kt$ (16)	0,57
<i>Three-dimensional diffusion (Equação de Jander)</i>	$(1 - (1 - X)^{1/3})^2 = kt$ (17)	0,54
<i>Three-dimensional diffusion (Equação de Ginstling, Brounshtein, Seth e Ross)</i>	$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = kt$ (18)	0,57
<i>Two-dimensional growth of nuclei</i>	$(-\ln(1 - X))^{1/2} = kt$ (19)	2
<i>Three-dimensional growth of nuclei</i>	$(-\ln(1 - X))^{2/3} = kt$ (20)	3

A Tabela 15 apresenta os dados de conversão em função do tempo de reação estimados a partir das equações (9), (10) e (11), para as diferentes amostras investigadas neste estudo.

**Tabela 15** - Conversão em função do tempo das amostras de pellets (Autor).

tempo (min)	Conversão (X)			
	T0	T3	T0Fe1	T0Fe2
3	0,275	0,379	0,388	0,344
6	0,540	0,608	0,541	0,525
9	0,630	0,671	0,684	0,669
12	0,680	0,712	0,807	0,776
15	0,716	0,752	0,862	0,860
30	0,859	0,916	0,939	0,974

As conversões para 30 minutos de reação obtidas experimentalmente nos ensaios de gaseificação a vapor dos pellets foram 0,859, 0,915, 0,963 e  $\approx 1$  para as amostras T0, T3, T0Fe1 e T0Fe2, respectivamente. Diante disto, a metodologia aplicada para estimar as conversões ao longo do processo de gaseificação apresentou excelente concordância para este tempo de reação com os dados experimentais das amostras T0 e T3, bem como um ajuste adequado para as amostras T0Fe1 e T0Fe2.

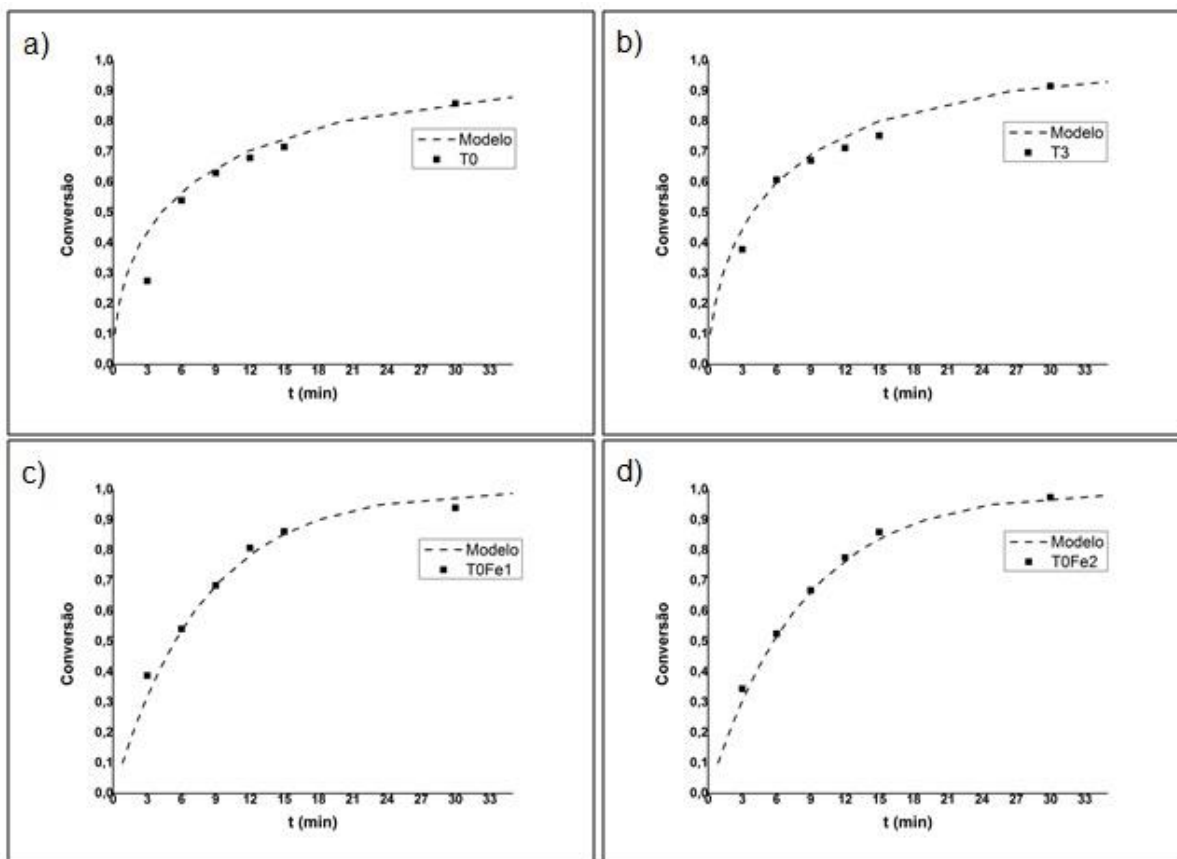
A partir da linearização da equação (12) em um gráfico de  $-\ln(1-X)^{\frac{1}{n}}$  versus tempo (t) é possível obter os parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e ordem da reação), bem como o mecanismo controlador, da reação de gaseificação a vapor. A Tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos das diferentes amostras investigadas neste estudo.

**Tabela 16** - Parâmetros cinéticos da reação de gaseificação a vapor de pellets de capim elefante (Autor).

Amostra	n	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
T0	0,54	0,121	0,9958
T3	0,62	0,145	0,9829
T0Fe1	1	0,128	0,9928
T0Fe2	1	0,121	0,9982

As amostras T0 e T3 apresentaram melhor ajuste a modelos cinéticos de controle por difusão, enquanto as amostras T0Fe1 e T0Fe2 apresentaram melhor ajuste ao modelo de reação química de primeira ordem. PRESTIPINO *et al* (2018) conduziram experimentos de gaseificação a vapor de char de biomassa (*Reed char/Olive Pomace char*) em uma termobalança para determinar os parâmetros cinéticos da reação. Os autores reportaram um ajuste adequado dos dados experimentais com o modelo cinético universal de Avrami-Erofeev, com valores de 0,9 e 1,0 para a constante n na reação de gaseificação a vapor do *Reed char* e *Olive Pomace char*, respectivamente.

A Figura 16 apresenta o ajuste dos dados experimentais da reação de gaseificação a vapor das amostras ao modelo cinético universal de Avrami-Erofeev.



**Figura 16** - Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético universal de Avrami-Erofeev (Autor).

Conforme a Figura 16 as amostras T0Fe1 e T0Fe2 apresentam um acréscimo mais pronunciado da conversão ( $X$ ), em relação as amostras T0 e T3, a partir de 12 minutos de reação. A maior disponibilidade de óxido de ferro com o avanço da reação, devido ao consumo da biomassa na reação de gaseificação, deve favorecer a sua atividade catalítica na decomposição do alcatrão.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos objetivos específicos definidos neste estudo, e dos seus resultados foi possível obter as seguintes conclusões:

*a) Produzir pellets de capim elefante com diferentes concentrações de potássio;*

A aplicação de diferentes concentrações do fertilizante NPK no plantio do capim elefante permitiu o aumento da concentração de potássio na biomassa, ou seja, a amostra T0 apresentou uma concentração de potássio de 7,8 g/kg, enquanto a amostra T3 (adubada com excesso de NPK) apresentou uma concentração de potássio de 17,0 g/kg. Também foi observado um aumento da concentração de fósforo na biomassa. A metodologia de produção de pellets das amostras T0 e T3 foi aplicada com sucesso, permitindo a obtenção de amostras com densidades aparentes acima de 600 kg/m<sup>3</sup>.

*b) Produzir pellets de capim elefante com diferentes concentrações de ferro;*

A metodologia de incorporação do óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a biomassa permitiu a obtenção de amostras com diferentes concentrações de ferro, ou seja, 1,3 % (em massa) e 3,20% (em massa) para as amostras T0Fe1 e T0Fe2, respectivamente.

*c) Caracterizar os pellets produzidos;*

Os pellets produzidos neste estudo apresentaram poder calorífico superior a 18 MJ/kg e densidades energéticas em torno de 12 GJ/m<sup>3</sup>, valores adequados para sua aplicação em processos termoquímicos de geração de energia.

*d) Avaliar o efeito da concentração de potássio na biomassa (capim elefante) sobre o processo de gaseificação de pellets com vapor de água;*

A maior concentração de potássio na amostra T3 ocasionou um aumento do rendimento de gás no processo de gaseificação a vapor, especialmente na fase inicial da reação. A 3 minutos de reação o rendimento de gás da amostra T3 foi de 0,57 Nm<sup>3</sup>/kg, enquanto o rendimento de gás da amostra T0 foi de 0,45 Nm<sup>3</sup>/kg.

*e) Avaliar o efeito da concentração de ferro nos pellets de capim elefante sobre o processo de gaseificação com vapor de água;*

Ambas as amostras com óxido de ferro (T0Fe1 e T0Fe2) apresentaram maior rendimento de gás e conversão em relação a amostra T0. A amostra T0Fe1 apresentou rendimento final de 1,31 Nm<sup>3</sup>/kg e uma conversão de 96,3%, enquanto o rendimento da amostra T0Fe2 foi de 1,79 Nm<sup>3</sup>/kg para uma conversão de

aproximadamente 100%. A presença do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) provocou um aumento do rendimento de gás em relação a amostra T0 de 22,4% e 67,2% das amostras T0Fe1 e T0Fe2, respectivamente.

*f) Determinar os parâmetros cinéticos da reação de gaseificação a vapor dos pellets de capim elefante.*

O modelo cinético universal de Avrami-Erofeev foi aplicado com sucesso para obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de gaseificação a vapor de todas as amostras investigadas neste estudo. As amostras T0 e T3 apresentaram melhor ajuste a modelos cinéticos de controle por difusão, enquanto as amostras T0Fe1 e T0Fe2 apresentaram melhor ajuste ao modelo de reação química de primeira ordem.

De forma geral, os resultados obtidos no presente estudo evidenciam a atividade catalítica do potássio e do óxido de ferro no processo de gaseificação a vapor de pellets de capim elefante, demonstrando o seu potencial para a produção de energia renovável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change: I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p 1103-1112, 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change: II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212-224, 1940.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change: III Granulation, Phase Change, and Microstructure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 177-184, 1941.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Burlington: Academic Press. 2010. 365 p.

BJORKMAM, E.; STROMBERG, B. Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 1026-1032, 1997.

BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; M. AQUINO, F. M.; FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A. F.; BARROS, J. M. F.; FONTES, M. S. B. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1915-1920, 2014.

BRAGA, R.M.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; FREITAS, J.C.O.; BOATENG, A.A. Effect of pretreatment on pyrolysis products of Pennisetum purpureum Schum. by Py-GC/MS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 2021.

BULUSHEV, D.A.; ROSS, J.R.H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today**, v. 171, p. 1-13, 2011.

CHEW, J.J.; SOH, M.; SUNARSO, J.; YONG, S.T.; DOSHI, V.; BHATTACHARYA, S. Gasification of torrefied oil palm biomass in a fixed-bed reactor: Effects of gasifying agents on product characteristics. **Journal of the Energy Institute**, 2019

COLLAZZO, G.C.; BROETTO C.C.; PERONDI, D.; J. JUNGES ,J.; DETTMER, A. DORNELLES FILHO A.A.; E.L. FOLETTTO, E.L.; GODINHO, M. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. **Applied Thermal Engineering**, v. 110, p. 1200-1211, 2017.

DAHOU, T.; DEFOORT, F.; JEGUIRIM, M.; DUPONT, C. Towards understanding the role of K during biomass steam gasification. **Fuel**, v. 282, p. 1-10, 2020.

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

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.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2018, **Ministério de Minas e Energia**, p. 249, 2020.

FERREIRA, S.D.; LAZZAROTTO, I. P.; JUNGES, J.; MANERA, C.; GODINHO, M.; OSÓRIO, E. Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 163-174, 2017.

FERREIRA, S.D., MANERA, C., SILVESTRE, W.P., PAULETTI, G.F., ALTAFINI, C.R., GODINHO, M. Use of Biochar Produced from Elephant Grass by Pyrolysis in a Screw Reactor as a Soil Amendment, **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 3089-3100, 2019a.

FERREIRA, S.D.; JUNGES, J.; BASSANESI, G.R.; LAZZAROTTO, I. P.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Investigation of the Structure of the Biochar Obtained by Slow Pyrolysis of Elephant Grass during Its Steam Gasification. **Chemical Engineering Technology**, v. 42, p. 2546-2555, 2019b.

FRANCO, C.; PINTO, F.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. **Fuel**, v. 82, p. 835-842, 2003.

GAO, N.; LI, A.; QUAN, C. A novel reforming method for hydrogen production from biomass steam gasification. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4271–4277, 2009

GARCIA, D.P.; CARASCHI, J.C; VENTORIM, G.; VIEIRA, F.H.A.; PROTÁSIO, T.H. Comparative energy properties of torrefield Pellets in relation Pine and Elephant Grass pellets. **BioResources**, v. 13, p. 2898-2906, 2018.

HANCOCK, J.D; SHARP J.H. Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO<sub>3</sub>. **Journal of the American ceramic society**, v. 55, p. 74-77, 1972.

HOWANIEC, N.; SMOLINSKI, A. Steam gasification of energy crops of high cultivation potential in Poland to hydrogen-rich gas. **International journal of hydrogen energy**, v. 36 p. 2038-2043, 2011.

HU, S.; JIANG, L.; WANG, Y.; SU, S.; SUN, L.; XU, B.; HE, L.; XIANG, J. Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 23-30, 2015.

HU, Q.; YANG, H.; XU, H.; WU, Z.; LIM, C.J.; BI, X.T.; CHEN, H. Thermal behavior and reaction kinetics analysis of pyrolysis and subsequent in-situ gasification of torrefied biomass pellets. **Energy Conversion and Management**, v. 161, p. 205-214, 2018.

HUANG, Z.; HE, F.; ZHENG, A.; ZHAO, K.; CHANG, S.; LI, X.; LI, H.; ZHAO, Z. Thermodynamic Analysis and Synthesis Gas Generation by Chemical-Looping Gasification of Biomass with Nature Hematite as Oxygen Carriers. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 3, p. 33-39, 2013.

HUSSEIN, M.S.; BURRA, K.G.; AMANO, R.S.; GUPTA, A.K. Temperature and gasifying media effects on chicken manure pyrolysis and gasification. **Fuel**, v. 202, p. 36-45, 2017.

IBRAHIM, A.B.A.; AKILLI, H. Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, p. 10328-10349, 2019.

JIANG, L.; HU, S.; WANG, Y. SU, S.; SUN, L.; XU, B.; HE, L.; XIANG, J. Catalytic effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on steam gasification of biomass. **International Journal of hydrogen energy**, v. 40, p. 15460-15469, 2015.

KALLIS, K.X.; SUSINI, G.A.P.; OAKLEY, J.E. A comparison between Miscanthus and bioethanol waste pellets and their performance in a downdraft gasifier. **Applied Energy**, v. 101, p. 333-340, 2013.

KAUR, R.; GERA, P.; JHA, M.K.; BHASKAR, T. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 422-428, 2018.

KHELFA, A.; SHARYPOV, V.; FINQUENEISEL, G.; WEBER, J. V. Catalytic pyrolysis and gasification of Miscanthus Giganteus: Haematite ( $Fe_2O_3$ ) a versatile catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, p.84-88, 2009.

LAN, W.; CHEN, G.; ZHU, X.; WANG, X.; WANG, X.; XU, B. Research on the characteristics of biomass gasification in a fluidized bed. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, p. 613-620, 2019.

LASA, H.; SALAICES, E.; MAZUMDER, J.; LUCKY, R. Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 5404-5433, 2011.

LAZZAROTTO, I.P.; FERREIRA S.D.; JUNGES J.; BASSANESI G.R.; MANERA C.; PERONDI, D.; GODINHO, M. The role of CaO in the steam gasification of plastic wastes recovered from the municipal solid waste in a fluidized bed reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 60-67, 2020.

LE, C.D.; KOLACZKOWSKI, S.T. Steam gasification of a refuse derived char: Reactivity and kinetics. **Chemical Engineering: Research and design**, v. 102, p. 389-398, 2015.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: E. Blücher, p. 563, 2000.

LI, B.; YANG, H.; WEI, L.; SHAO, J.; WANG, X.; CHEN, H. Hydrogen production from agricultural biomass wastes gasification in a fluidized bed with calcium oxide enhancing. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, p. 4832 – 4839, 2017.



LI, S.; ZHENG, H.; ZHENG, Y.; TIAN, J.; JING, T.; CHANG, J.S.; HO, S.H. Recent advances in hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, p. 14266-14278, 2019.

MAISANO, S.; URBANI, F.; CIPITI, F.; FRENI, F.; CHIODO, V. Syngas production by BFB gasification: Experimental comparison of different biomasses. **International journal of Hydrogen Energy**, v. 44 p. 4414-4422, 2019.

MALLICK, D.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S.Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering. **Fuel**, v. 204, p. 106-128, 2017.

MANERA, C.; PERONDI, D.; BARCELLOS, T.; GODINHO, M. CO<sub>2</sub> gasification of elephant grass in a fixed bed reactor. **Scientia cum Industria**, v. 6, p. 27-30, 2018.

MASTULI, M.S.; KAMARULZAMAN, N.; KASIM, M.F.;SIVASANGAR,S.; SAIMAN, M.I.; YAP, Y.H.T. Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, p. 11215-11228, 2017.

MCKEE, D. W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon. **Fuel**, v. 62, p. 170-175, 1983.

MEHMOOD, M.A.; YE, G.; LUO, H.; LIU, C.; MALIK, S.; AFZAL, I.; XU, J.; AHMAD, M.S. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 18-24, 2017.

MOHAMMED, I.Y.; ABAKR, Y.A.; YUSUP, S.; KAZI, F.K. Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: Optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1848-1866, 2017.

MOHAPATRA, S.; MISHRA, C.; BEHERA, S.S.; THATOI, H. Application of pretreatment, fermentation and molecular techniques for enhancing bioethanol production from grass biomass – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78 p. 1007-1032, 2017.

NANDA, S.; DALAI, A.K.; KOZINSKI, J.K. Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 378-387, 2016.

NORDGREEN, T.; NEMANOVA, V.; ENGVALL, K.; SJOSTROM, K. Iron-based materials as tar depletion catalysts in biomass gasification: Dependency on oxygen potential. **Fuel**, v.95, p.71-78, 2012.

PERONDI, D.; POLETTO, P.; RESTELATTO, D.; MANERA, SILVA, C.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.

PHITSUWAN, P.; SAKKA, K.; RATANAKHANOKCHAI, K. Structural changes and enzymatic response of Napier grass (*Pennisetum purpureum*) stem induced by alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 247-256, 2016.

PIOTROWSKI, K.; MONDAL, K.; WILTOWSKI, T.; DYDO, P.; RIZEG, G. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wustite. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, p. 73-82, 2007.

POLO, G. **Investigação da influência de catalisadores no processo de gaseificação de capim elefante com ar**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

PRESTIPINO, M.; GALVAGNO, A.; KARLSTROM, O.; BRINK, A. Energy conversion of agricultural biomass char: Steam gasification kinetics. **Energy**, v. 161, p. 1055-1063, 2018.

RAPAGNÀ, S.; VIRGINIE, M.; GALLUCCI, K.; COURSON, C.; DI MARCELLO, M.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P.U. Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions. **Catalysis Today**, v. 176, p. 163-168, 2011.

REN, J.; LIU, Y.L.; ZHAO, X.Y.; CAO, J.P. Biomass thermochemical conversion: A review on tar elimination from biomass catalytic gasification. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, p. 1083-1098, 2020.

RIOS, M. L. V.; GONZÁLEZ, A. M.; LORA, E. E. S.; OLMO, O. A. A. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, p. 345–370, 2018

SAFAR, M.; LIN, B. J.; CHEN, W. H.; LANGAUER, D.; CHANG, J. S.; RACLAVSKA, H.; PÉTRISSANS, A.; ROUSSET, P.; PÉTRISSANS, M. Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. **Applied Energy**, v. 235, p. 346-355, 2019.

SALAM, M. A.; AHMED, K.; AKTER, N.; HOSSAIN, T.; ABDULLAH, B. A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 1494-1497, 2018.

SANSANIWAL, S.K.; PAL, K.; ROSEN, M.A.; TYAGI, S.K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363-384, 2017.

SANTOS, M.M.P; DAHER, R.F; PONCIANO, N.J;GRAVINA, G.A; PEREIRA, A.V; SANTOS, C.L. Elephant grass responses under doses of nitrogen fertilization coverage for energy purposes. **Revista de Ciências Agrárias**, v.37, p. 100-108, 2014.

SAMIRAN, N.A.; JAAFAR, M.N.M.; NG, J.H.; LAM, S.S.; CHONG, C.T. Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas

production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1047-1062, 2016.

SCHMID, M.; BEIROW, M.; SCHWEITZER, D.; WAIZMANN, G.; SPORL, R.; SCHEFFKNECHT, G.. Product gas composition for steam-oxygen fluidized bed gasification of dried sewage sludge, straw pellets and wood pellets and the influence of limestone as bed material. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 71-77, 2018.

SEERGEEV, D.; YAZHENSKIKH, E.; KOBERTZ, D.; MULLER, M. Vaporization behavior of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. **Calphad**, v. 65, p. 42-49, 2019.

SEGURADO, R.; PEREIRA, S.; CORREIA, D.; COSTA, M. Techno-economic analysis of a trigeneration system based on biomass gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 103, p. 501-514, 2019.

SILVA, S. B. da; ARANTES, M.D.C.; ANDRADE, J.K.B.; ANDRADE, C.R.; CARNEIRO, A.C.O.; PROTÁSIO, T.P. Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1870-1879, 2020.

SILVESTRE, W. P. **Conversão Termoquímica de Bagaço de Semente de Nabo Forrageiro (BSNF) em um Reator Rotativo**. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul, 2016.

SMOLINSKI, A.; STANCZYK, K.; HOWANIEC, N. Steam gasification of selected energy crops in a fixed bed reactor. **Renewable Energy**, v. 35, p. 397-404, 2010.

SU, S.; CHI, Y.; CHANG, R.; HU, R.; LI, N. Analysis of the catalytic steam gasification mechanism of biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 935-940, 2015.

SURENDRA, K.C.; OGOSHI, R.; ZALESKI, H.M.; HASHIMOTO, A.G.; KHANAL, S.K. High yielding tropical energy crops for bioenergy production: Effects of plant components, harvest years and locations on biomass composition. **Bioresource Technology**, v. 251 p. 218-229, 2018.

UDDIN, M.A.; TSUDA, H.; WU, S.; SASAOKA, E. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. **Fuel**, v. 87, p. 451-459, 2008.

UNPINIT, T.; POBLARP, T.; SAILOON, N.; WONGWICHA, P.; THABOUT, M. Fuel Properties of Bio-Pellets Produced from Selected Materials under Various Compacting Pressure. **Energy Procedia**, v. 79, p. 657-662, 2015.

WEIH, M. Perennial energy crops: growth and management. **Soils, plant growth and crop production**, v. .III, 2016.

WIDJAYA, E. R.; CHEN, G.; BOWTELL, L.; HILLS, C. Gasification of non-woody biomass: A literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 89, p. 184-193, 2018.

ZHANG, Y.; GONG, X.; ZHANG, B. LIU, W.; XU, M. Potassium catalytic hydrogen production in sorption enhanced gasification of biomass with steam. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 4234-4243, 2014.

ZHANG, Y.; XU, P.; LIANG, S.; LIU, B.; SHUAI, Y.; LI, B. Exergy analysis of hydrogen production from steam gasification of biomass: A review. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, p. 14290-14302, 2019.

ZHANG, Z.; PANG, S. Experimental investigation of biomass devolatilization in steam gasification in a dual fluidised bed gasifier. **Fuel**, v. 188, p. 628-635, 2017.

ZHOU, B.; DICHIARA, A.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q.; ZHOU, J. Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study. **Fuel**, v. 234, p. 944-953, 2018.