

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS- PPGE3M**

SUELEM DAIANE FERREIRA

**PRODUÇÃO DE GÁS REDUTOR ATRAVÉS DA GASEIFICAÇÃO
DO BIOCHAR PRODUZIDO A PARTIR DA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE
BIOMASSA PARA FINS SIDERÚRGICOS**

Porto Alegre

2019

SUELEM DAIANE FERREIRA

**PRODUÇÃO DE GÁS REDUTOR ATRAVÉS DA GASEIFICAÇÃO
DO BIOCHAR PRODUZIDO A PARTIR DA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE
BIOMASSA PARA FINS SIDERÚRGICOS**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Coorientador: Professor Dr. Marcelo Godinho

**Porto Alegre
2019**

SUELEM DAIANE FERREIRA

**PRODUÇÃO DE GÁS REDUTOR ATRAVÉS DA GASEIFICAÇÃO
DO BIOCHAR PRODUZIDO A PARTIR DA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE
BIOMASSA PARA FINS SIDERÚRGICOS**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Coorientador: Professor Dr. Marcelo Godinho

Defesa avaliada em: 2019

BANCA EXAMINADORA:

Professor Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Professor Dr. Carlos Roberto Altafini - Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Professor Dr. Nilson Romeu Marcílio - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Esta tese está baseada nos artigos a seguir:

Artigo 1- FERREIRA, S. D.; MANERA, C.; LAZZAROTTO, I. P.; JUNGES, J.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 153, n. September, p. 163–174, 2017.

Artigo 2- FERREIRA, S. D. BASSANESI, G. R.; LAZZAROTTO, I. P.; JUNGES, J.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Investigation of the biochar structure obtained from slow pyrolysis of elephant grass throughout its steam gasification. **Chemical Engineering & Technology**, Setembro, 2019.

Artigo 3- FERREIRA, S. D.; SCOPEL, B.; MANERA, C.; LAZZAROTTO, I. P.; JUNGES, J.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Steam Gasification of Biochar Derived from the Pyrolysis of Chrome-Tanned Leather Shavings. **Chemical Engineering & Technology**, v. 42, August, p. 1–10, 2019.

OUTROS ARTIGOS PUBLICADOS

FERREIRA, S. D.; MANERA, C.; SILVESTRE, W. P.; PAULETTI, G.; 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, 2018.

JUNGES, J.; COLLAZZO, G.; PERONDI, D.; DORNELLES FILHO, A. A.; FERREIRA, S. D.; DETTMER, A.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Critical analysis of non-isothermal kinetics of poultry litter pyrolysis. **Journal of thermal analysis and calorimetry**., v.134, p.2329 - 2338, 2018.

SILVESTRE, W. P.; GALAFASSI, P. L.; FERREIRA, S. D.; GODINHO, M.; PAULETTI, G. F.; BALDASSO, C. Fodder radish seed cake biochar for soil amendment. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p.25143 - 25154, 2018.

JUNGES, J.; PERONDI, D; FERREIRA, S. D.; DETTMER, A.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Multi-technique characterization of chromated copper arsenate-treated wooden utility poles from the Brazilian electricity network. **European Journal of Wood and Wood Products.** , v.77, p.279 - 291, 2018.

MANERA, C.; DETTMER, A.; FERREIRA, S. D.; POLETTO, P.; WANDER, P. R.; POLI, J. V.; GODINHO, MARCELO Activated carbon from leather shaving waste. Part II. Effect of char demineralization and activation time on surface area and pore size distribution. **Journal of the american leather chemists association.** , v.111, p.342 - 352, 2016.

*Dedico esta tese aos meus
pais, irmãos, esposo, filho, amigos e orientadores,
que me incentivaram e apoiaram em diversos momentos para realização desta tese.*

EPÍGRAFE

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À minha família que me amparou e apoiou até a chegada deste ponto da minha vida profissional, especialmente ao meu marido Ronaldo Ballardin que acompanhou cada passo e meu filho Gabriel Ballardin.

Ao meu orientador Professor Eduardo Osório que me acolheu junto ao PPGE3M, sempre foi atencioso, conduziu a orientação com paciência e confiou em meu trabalho.

Ao meu coorientador Professor Marcelo Godinho que aceitou este desafio, agradeço imensamente pelas inúmeras horas dedicadas a este trabalho, desde a parte experimental quanto a escrita da tese e artigos.

Aos bolsistas de iniciação científica que me auxiliaram na parte experimental, Gabriela Reginato Bassanese, Larissa Gabriel, João Poli, Giovani Broliatto e doutorando Christian Manera.

Aos colegas e amigos do LEBIO, doutorando Ivan Lazarotto que me auxiliou em incontáveis experimentos, sempre disposto a ajudar, parceiro para todas as horas, aos também doutorandos Bianca Scopel, Wendel Silvestre e Janaína Jungues e a Pós-doutoranda Daniele Perondi.

Aos colegas do Laboratório de Siderurgia - LaSid da UFRGS, hoje pós-doutorandos, Cláudia Caroline Teixeira Barbieiri, Bruno Neves Flores e Juliana Gonçalves Pohlmann, que sempre me acolheram com carinho.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e por contribuírem com este estudo.
A CAPES pela ajuda financeira.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CH₄ – Metano

Cr₂O₃ – Óxido de cromo III

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbon

DRI – Redução direta

FTIR - Fourier Transform Infrared (Transformada de Fourier)

H₂ – Hidrogênio

LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS

LaSid - Laboratório de Siderurgia da UFRGS

LEBIO – Laboratório de Energia e Bioprocessos da UCS

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MV – Matéria Volátil

T – temperatura

t – tempo

RESUMO

Nos últimos anos, a energia renovável tem recebido maior importância devido ao aumento das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa para a atmosfera, sendo que o setor siderúrgico é responsável por emitir aproximadamente 7% do total das emissões antropogênicas de CO₂. A gaseificação a vapor de biochar é uma potencial tecnologia para a produção de um gás rico em H₂ e CO, com potencial para aplicação como agente redutor na indústria siderúrgica. No presente estudo, duas biomassas (capim elefante e aparas de couro) foram utilizadas para a produção de biochar. A tese foi dividida em três etapas distintas visando investigar a produção de gás redutor a partir da gaseificação com vapor d'água do biochar. Na primeira etapa, a pirólise da biomassa capim elefante foi conduzida em um reator piloto de rosca transportadora em diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C). Os produtos da pirólise (biochar/bio-óleo/gás não-condensável) foram quantificados e os biochars foram caracterizados quanto as suas propriedades químicas e texturais. Para avaliar a influência da temperatura de gaseificação foram conduzidos experimentos de gaseificação com vapor d'água do biochar produzido a partir da pirólise do capim elefante a 500 °C em um reator vertical de leito fixo a 800, 850, 900 e 950 °C. O rendimento de H₂ variou de 52,00 a 82,02 mmol·g_{biochar}⁻¹, bem como o rendimento de gás seco variou de 1,54 a 2,67 Nm³·kg_{biochar}⁻¹ com o aumento da temperatura de gaseificação. A influência da temperatura de pirólise (400, 500 e 600 °C) sobre o desempenho da gaseificação a vapor dos biochars também foi investigada. Os experimentos de gaseificação dos biochars com vapor d'água foram conduzidos a 900 °C. Os rendimentos de gás seco foram de 2,29, 2,26 e 2,06 Nm³·kg_{biochar}⁻¹, para B400, B500 e B600, respectivamente. O maior rendimento de H₂ foi de 73,93 mmol·g_{biochar}⁻¹ para o B500. Na segunda etapa da tese, foi realizada uma avaliação das propriedades morfológicas e químicas do biochar ao longo do processo de gaseificação. O biochar foi obtido a partir da pirólise da biomassa capim elefante em um reator de leito fixo vertical a 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e 180 minutos de isoterma. O biochar foi submetido ao processo de gaseificação com vapor d'água a 900 °C. Amostras do biochar foram coletadas em diferentes tempos de reação (6, 12, 15, 30 e 60 min). Os resultados indicaram mudanças drásticas na estrutura morfológica do biochar ao longo da reação de gaseificação, especialmente para baixos níveis de conversão. O rendimento de gás seco foi de 4,0 Nm³·kg_{biochar}⁻¹, bem como, o rendimento de H₂ foi de aproximadamente 120 mmol·g_{biochar}⁻¹. Na terceira etapa da tese, resíduos da indústria do couro (aparas de couro provenientes da etapa de rebaixamento) foram pirolisados a 450 °C em um reator de rosca transportadora. O biochar obtido na pirólise foi submetido a gaseificação com vapor d'água em um reator vertical de leito fixo a diferentes temperaturas (800, 850, 900 e 950 °C). Na gaseificação do biochar obtido a partir de aparas de couro o rendimento de gás seco foi de 2,26 Nm³·kg_{biochar}⁻¹ a 950 °C, e foi produzida uma cinza rica em cromo (57,1 % como Cr₂O₃), com potencial para aplicação na indústria siderúrgica.

Palavras-chave: Pirólise, gaseificação com vapor d'água, biochar e gás de redutor.

ABSTRACT

In recent years, renewable energy has become more important due to the increase in anthropogenic emissions of greenhouse gases into the atmosphere, and the siderurgical industry is responsible for emitting approximately 7% of total anthropogenic CO₂ emissions. Steam gasification of biochar is a potential technology for the production of a gas rich in H₂ and CO, with potential for application as a reducing agent in the siderurgical industry. In the present study, two biomasses (elephant grass and leather waste) were used for biochar production. The thesis was divided into three distinct steps aiming to investigate the production of reducing gas from steam gasification of biochar. In the first stage the pyrolysis of elephant grass biomass was conducted in a pilot screw reactor at different temperatures (400, 500 and 600 °C). Pyrolysis products (biochar/bio-oil /non-condensable gas) were quantified and biochars were characterized for their chemical and textural properties. To evaluate the influence of the gasification temperature, steam gasification experiments of the biochar produced from elephant grass pyrolysis at 500 °C in a fixed bed reactor at 800, 850, 900 and 950 °C were conducted. H₂ yield ranged from 52.00 to 82.02 mmol·g_{biochar}⁻¹, and dry gas yield ranged from 1.54 to 2.67 Nm³·kg_{biochar}⁻¹ with increasing gasification temperature. The influence of pyrolysis temperature (400, 500 and 600 °C) on the biochars steam gasification performance was also investigated. Steam gasification of biochars experiments were conducted at 900 °C. Dry gas yields were Nm³·kg_{biochar}⁻¹ for B400, B500 and B600, respectively. The highest H₂ yield was 73.93 mmol·g_{biochar}⁻¹ for B500. In the second stage of the thesis, an evaluation of biochar morphological and chemical properties was carried out during the gasification process. The biochar was obtained from pyrolysis of elephant grass biomass in a vertical fixed bed reactor at 900 °C, with a heating rate of 5 °C·min⁻¹ and 180 minutes of isotherm. The biochar was subjected to the steam gasification process at 900 °C. Biochar samples were collected at different reaction times (6, 12, 15, 30 and 60 min). The results indicated drastic changes in the biochar morphological structure during the gasification reaction, especially for low conversion levels. Dry gas yield was 4.0 Nm³·kg_{biochar}⁻¹, and H₂ yield was approximately 120 mmol·g_{biochar}⁻¹. In the third stage of the thesis, leather industry waste (leather shavings from the lowering step) was pyrolyzed at 450 °C in a screw reactor. The biochar obtained in the pyrolysis was submitted to steam gasification in a fixed bed vertical reactor at different temperatures (800, 850, 900 and 950 °C). In biochar gasification from leather shavings the dry gas yield was 2.26 Nm³·kg_{biochar}⁻¹ at 950 °C, and a chromium rich ash (57.1% as Cr₂O₃) was produced, with potential for application in the siderurgical industry.

Keywords: Pyrolysis, steam gasification, biochar, reducing gas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1: Oferta interna de energia no Brasil | 22 |
| Figura 2: Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte em 2017 | 22 |
| Figura 3: Representação das estruturas que formam a parede celular vegetal | 23 |
| Figura 4: Estrutura química da celulose | 24 |
| Figura 5: Estrutura química das moléculas básicas que compõem a hemicelulose..... | 24 |
| Figura 6: Estrutura química da lignina | 25 |
| Figura 7: Principais processos termoquímicos para conversão de biomassas..... | 31 |
| Figura 8: Representação esquemática da estrutura química do char proveniente da pirólise .. | 33 |
| Figura 9: Fluxograma do método de oxidação parcial e reforma a vapor do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa..... | 37 |
| Figura 10: Resultados obtidos da gaseificação da biomassa <i>Timothy Grass</i> | 42 |
| Figura 11: Efeito do tempo de reação no rendimento de gás para diferentes razões biomassa/vapor (a) 1: 4 e (b) 1: 8 (gaseificação conduzida na temperatura de 650 °C) | 43 |
| Figura 12: Rendimentos de char e gás provenientes da gaseificação catalítica das diferentes biomassas (700 °C/fluxo de vapor de 0,09 g·min ⁻¹ / 2 horas de isoterma). Rendimentos estão expressos em base isenta de cinzas..... | 45 |
| Figura 13: Efeito da temperatura de reação sobre a gaseificação a vapor de algas marrom | 45 |
| Figura 14: Efeito do fluxo de vapor..... | 46 |
| Figura 15: Composição do gás a diferentes temperaturas no processo de gaseificação a vapor do biochar proveniente da casca de arroz..... | 47 |
| Figura 16: Influência do fluxo de vapor no processo de gaseificação a vapor do biochar proveniente da casca de arroz..... | 48 |
| Figura 17: Fluxograma com as etapas de preparação do capim elefante | 57 |
| Figura 18: Fluxograma geral das etapas aplicadas para a produção do gás redutor | 58 |
| Figura 19: Diagrama esquemático do reator piloto de rosca transportadora..... | 61 |
| Figura 20: Reator tubular de leito fixo | 64 |
| Figura 21: Reator tubular de leito fixo (aberto)..... | 64 |
| Figura 22: Gerador de vapor (<i>boiler</i>) | 65 |
| Figura 23: Desenho esquemático de um borbulhador | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Composição química de diferentes biomassas e rendimento | 26 |
| Tabela 2: Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais | 32 |
| Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise de capim elefante em um reator rotativo | 34 |
| Tabela 4: Distribuição dos produtos provenientes da pirólise rápida reportados na literatura para diferentes gramíneas perenes | 35 |
| Tabela 5: Rendimento dos produtos provenientes do conversão termoquímica (pirólise) de resíduos de couro | 36 |
| Tabela 6: Reações do processo de gaseificação de biomassa | 39 |
| Tabela 7: Limites superiores de alcatrão e material particulado para diferentes aplicações do gás combustível proveniente de Biomassas | 40 |
| Tabela 8: Gaseificação do biochar proveniente do bagaço da cana de açúcar | 41 |
| Tabela 9: Rendimento total dos gases, conversão de carbono e poder calorífico inferior dos gases provenientes da gaseificação a vapor da biomassa <i>Timothy Grass</i> (23-25 MPa) | 42 |
| Tabela 10: Diferenças entre os processos de gaseificação com H ₂ O e CO ₂ | 49 |
| Tabela 11: Caracterização dos diferentes tipos de biochar | 50 |
| Tabela 12: Principais resultados da gaseificação dos diferentes biochars | 50 |
| Tabela 13- Principais resultados dos processos de gaseificação de biochar com vapor d'água a 900 °C. | 139 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| RESUMO | vii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 Objetivo geral | 18 |
| 2.2 Objetivos específicos | 18 |
| 3. ESTRUTURAÇÃO DA TESE..... | 20 |
| 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 4.1 Biomassa..... | 21 |
| 4.1.1 Composição química da biomassa..... | 23 |
| 4.1.2 Capim elefante..... | 26 |
| 4.1.3 Resíduos de couro..... | 28 |
| 4.2 Processos de conversão da biomassa | 30 |
| 4.2.1 Pirólise..... | 31 |
| 4.2.2 Gaseificação..... | 36 |
| 4.3 Uso de biomassa no setor siderúrgico | 51 |
| 4.3.1 Aplicações do gás de redutor na produção de ferro primário..... | 53 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 57 |
| 5.1 Capim elefante..... | 57 |
| 5.2 Aparas de couro | 57 |
| 5.3 Métodos | 58 |
| 5.3.1 Análise térmica | 58 |
| 5.3.2 Análise imediata | 58 |
| 5.3.3 Análise elementar | 59 |
| 5.3.4 Poder calorífico superior | 59 |
| 5.3.5 Análise de metais e não metais..... | 59 |
| 5.3.6 Determinação da composição química (celulose/hemicelulose/lignina)..... | 60 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.3.7 | Análise de área superficial..... | 60 |
| 5.3.8 | Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 60 |
| 5.3.9 | Aromaticidade | 61 |
| 5.3.10 | Ensaio de pirólise para produção do biochar | 61 |
| 5.3.11 | Ensaio de gaseificação não catalítica com vapor d'água do biochar | 63 |
| 5.3.12 | Modelos cinéticos | 68 |
| 5.3.13 | Caracterização do biochar e das cinzas remanescentes da gaseificação com vapor d'água das aparas de couro | 69 |
| 6 | ARTIGO 1 | 71 |
| 1. | Introduction | 71 |
| 2. | Materials and methods..... | 74 |
| 2.1 | Feedstock and characterization..... | 74 |
| 2.2 | Steam gasification | 76 |
| 3. | Results and discussion..... | 79 |
| 3.1 | Elephant grass characterization | 79 |
| 3.2 | Pyrolytic yield | 81 |
| 3.3 | Biochar properties..... | 81 |
| 3.4. | Char gasification kinetics | 84 |
| 3.5 | Reaction rate of steam gasification of biochar | 87 |
| 3.5.1. | Influence of pyrolysis temperature | 87 |
| 3.5.2. | Gasification temperature influences | 88 |
| 7. | ARTIGO 2..... | 98 |
| 1. | Introduction | 98 |
| 2. | Materials and methods..... | 100 |
| 2.1 | Biomass sample | 100 |
| 2.2 | Biochar preparation by pyrolysis..... | 100 |
| 2.3 | Biochar characterization | 101 |

| | |
|---|-----|
| 2.4 Steam gasification of biochar | 101 |
| 2.5 Biochar structure characterization | 103 |
| 3. Results and discussion | 104 |
| 3.1 Elephant grass and biochar characterization | 104 |
| 3.2 Reaction Models | 106 |
| 3.3 Changes in the chemical composition of biochars | 109 |
| 3.4 Gas composition | 111 |
| 4. CONCLUSIONS | 113 |
| 5. Acknowledgments | 113 |
| 6. References | 114 |
| 8. ARTIGO 3 | 118 |
| 1. Introduction | 118 |
| 2. Materials and methods..... | 120 |
| 2.1 Feedstock and Pyrolysis Experiments | 120 |
| 2.2 Steam gasification | 121 |
| 3. Results and discussion | 123 |
| 4. CONCLUSIONS | 131 |
| 5. References | 133 |
| 9. DISCUSSÃO GERAL..... | 136 |
| 10. CONCLUSÕES | 141 |
| 11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 142 |
| 12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 143 |

1. INTRODUÇÃO

A demanda de energia crescerá continuamente no século XXI à medida que os países buscam melhor qualidade de vida para os seus cidadãos. Esta demanda deverá ser atendida por uma matriz energética global constituída de fontes alternativas de energia, mais especificamente energias renováveis, que substituirão o uso de combustíveis fósseis, tornando a distribuição energética mais balanceada (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

Estima-se que mais de 85% das necessidades de energia do mundo são obtidas a partir de fontes não renováveis. Cenários de energia projetam que o consumo anual de energia no mundo vai aumentar acentuadamente do valor atual ($5 \cdot 10^{20}$ Joules) para 1,0 a $1,5 \cdot 10^{21}$ Joules por ano até 2050 (SINGH et al., 2016). A produção de combustíveis limpos e sustentáveis é o principal desafio para enfrentar futuras crises de energia e o aquecimento global. Para alcançar um crescimento no desenvolvimento econômico, é essencial satisfazer as necessidades energéticas de todos os setores, como a agricultura, a indústria e o transporte. Fontes de energia renováveis têm atraído atenção, dentre elas, a energia provinda de biomassa, um recurso renovável e limpo, destacando-se como uma potencial alternativa para aumentar a independência energética dos combustíveis fósseis e minimizar a poluição do meio ambiente (LOPEZ et al., 2016).

No contexto energético, a biomassa desempenha um papel socioambiental e socioeconômico fundamental, tendo em vista o balanço equilibrado em relação a emissão e absorção de CO_2 . Com isto, a utilização da biomassa como fonte de energia, desde que seja conduzida de forma sustentável, não altera a composição da atmosfera ao longo do tempo. A biomassa pode ser utilizada em diversas formas e estados para obtenção das mais variadas formas de energia, sejam por conversão direta ou indireta (DICKERSON; SORIA, 2013; MENEGOL et al., 2016; NHUCHHEN, 2016).

Segundo HLAVSOVÁ et al., 2014) a biomassa, especificamente as culturas energéticas (*energy crops*), é de particular interesse entre os recursos energéticos renováveis. A previsão é que em 2050 as culturas energéticas terão o potencial para fornecer cerca de 2 a $4 \cdot 10^{20}$ J/ano a um custo competitivo. As culturas energéticas são preferidas em relação a outros tipos de biomassa para geração de energia, devido à sua elevada produtividade, baixo custo de investimentos, pouca manutenção ambiental, curto período de tempo entre a plantação e a colheita e elevados valores de energia. Dentre as culturas energéticas destacam-se as gramíneas perenes, como o capim elefante.

O capim elefante possui elevado potencial para uso como matéria-prima para a produção de biocombustíveis e energia. Planta de crescimento rápido (pode ser colhida até quatro vezes por ano em climas quentes), podendo atingir cerca de 3 a 5 m de altura, resistente a doenças, de fácil adaptabilidade e propagação em diferentes tipos de solos, sendo bem difundida em todas as regiões do Brasil (JUCHELKOVÁ et al., 2015; STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008a).

Além de biomassas de origem vegetal, tem-se as biomassas de origem animal, como o couro. A indústria do couro gera uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos (couros e peles, gorduras, pelos e aparas, pó de lixamento, efluentes de processos, lodo). Estima-se que a indústria do couro gera cerca de quatro milhões de toneladas de resíduos no mundo a cada ano, a cada 1000 kg de pele crua, cerca de 850 kg são gerados como resíduos sólidos no processamento de couro (KONG et al., 2013). Globalmente, cerca de 90% desses resíduos são descartados sem qualquer tratamento prévio, devido ao elevado custo de descarte em aterros, podendo prejudicar o meio ambiente (CUNHA et al., 2016; GIL et al., 2012; LIU et al., 2018). Segundo Banon et al., (2016) mais de 600.000 toneladas de resíduos de couro curtido com cromo são produzidos anualmente em todo o mundo. Segundo Manera et al., (2018) aproximadamente 3,2 milhões de dólares são gastos pela indústria brasileira de curtumes para o descarte de aparas de couro curtida ao cromo por ano. O risco mais significativo na disposição deste tipo de resíduos é o potencial de conversão de compostos de cromo (III) em cromo (VI), que apresenta níveis de toxicidade significativamente mais elevados (OLIVEIRA et al., 2008b). A conversão termoquímica é uma alternativa para realocar esses resíduos.

Pesquisas sobre a conversão termoquímica (pirólise, gaseificação e combustão) de biomassas vêm ganhando destaque, sendo promissoras tecnologias para a transformação de biomassas em produtos que podem ser aproveitados para gerar energia, biocombustíveis e produtos químicos. A pirólise é conduzida a temperaturas moderadas e na ausência de oxigênio. No processo de pirólise há a formação de três frações: sólido carbonoso (biochar), bio-óleo e o biogás, sendo que o rendimento dos produtos depende de diversos fatores, tais como a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência dos sólidos e dos vapores.

Diferentes estudos reportam a pirólise de gramíneas perenes (GREENHALF et al., 2013; HLAVSOVÁ et al., 2014; JUCHELKOVÁ et al., 2015; SAIKIA et al., 2015; YANG et al., 2007). Alguns estudos também reportam a pirólise da biomassa capim elefante (LEE et al., 2010; MOHAMMED et al., 2015; STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008a). Outros estudos relatam a conversão termoquímica de resíduos de couro (KONG et al., 2013;

MANERA et al.,2016; MARCILLA et al., 2012; SIMIONI et al., 2014; TÔRRES FILHO et al., 2016). O biochar produzido na pirólise dos resíduos de couro tem sido avaliado para a produção de carvão ativado (KANTARLI; YANIK, 2010; MANERA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2008b)

O processo de gaseificação pode ser conduzido através de diferentes agentes de gaseificação: ar, vapor d'água, dióxido de carbono, oxigênio puro ou mesmo misturas desses agentes. O agente de gaseificação desempenha um papel fundamental no poder calorífico do gás. A gaseificação, quando realizada com ar como agente de gaseificação, produz um gás com poder calorífico de $4-6 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Os processos de gaseificação a vapor, por outro lado, produzem um gás rico em H_2 com poder calorífico de $10-18 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ (BASU, 2010a).

A gaseificação de biomassas tem sido vista como um processo atraente para a produção do gás redutor, composto basicamente por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). A gaseificação com vapor d'água do biochar produzido pela pirólise da biomassa é considerada uma das técnicas mais eficazes para a produção de hidrogênio. Dentre os processos termoquímicos, a gaseificação a vapor oferece o maior rendimento estequiométrico de hidrogênio. Existem vários fatores que influenciam o rendimento de hidrogênio na gaseificação a vapor, tais como o tipo de biomassa, o tamanho de partícula, a temperatura de reação, a razão vapor/biochar e a adição de catalisador (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014) .

O processo de gaseificação com vapor d'água do biochar apresenta vantagens, visto que a remoção da matéria volátil durante a pirólise da biomassa reduz a formação de alcatrão. Estudos relatam que as condições de operação não são complexas, e o gás redutor contém um elevado teor de H_2 e CO (HAYKIRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2006; HE et al., 2012a; LAN et al., 2014; WANG et al., 2016).

O H_2 é um combustível limpo, que durante a sua combustão não libera CO_2 , podendo ser utilizado em células combustíveis, em motores de combustão interna, em turbinas para geração de eletricidade, bem como combustível para transporte. Além destas aplicações diretas, o H_2 também pode ser um combustível intermediário, para produzir gasolina, metanol, etanol e outros produtos químicos (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014a; SOUTHALL; KHARE, 2016).

O hidrogênio tem a maior densidade energética por unidade de massa comparado a outros combustíveis e vetores de energia. O rendimento energético do hidrogênio é de $122 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, cerca de 2,75 vezes maior do que outros combustíveis. Acredita-se que o hidrogênio

pode ser um substituto eficaz para a gasolina, já que 9,5 kg de hidrogênio é suficiente para substituir 25 kg de gasolina (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014) .

O gás redutor ($\text{CO}+\text{H}_2$) pode ser diretamente convertido em energia através da sua combustão, ou ainda em uma variedade de combustíveis através da síntese de Fischer-Tropsch. A conversão seletiva do gás redutor em hidrocarbonetos líquidos ou gás natural sintético requer razões H_2/CO específicas (2 a 3). A obtenção destas razões não é uma tarefa simples, pois os rendimentos dos processos termoquímicos dependem de vários fatores, tais como a composição da matéria-prima e as condições de operação do processo de conversão (BALIBAN et al., 2012; MOUTSOGLU, 2012).

O gás produzido a partir da gaseificação com vapor d'água do biochar, produz uma elevada concentração de H_2 , e conseqüentemente a razão H_2/CO é superior a 2 ou 3, não sendo apropriado para produção de hidrocarbonetos líquidos ou gás natural sintético. No entanto, além das aplicações citadas para o gás produzido no processo de gaseificação, estudos vêm sendo desenvolvidos para aplicar este gás em processos de redução do minério de ferro na indústria siderúrgica (CHEN; HSU; DU, 2015; CHEN et al., 2012b; GUO et al., 2016). A siderurgia é umas das grandes responsáveis pelas emissões de gases do efeito estufa no setor industrial, pois a maioria dos processos de produção de ferro líquido está baseada no uso de agentes redutores ricos em carbono, provenientes de combustíveis fósseis (coque metalúrgico ou carvão) (CHEN; HSU; DU, 2015). Para aplicação do gás produzido no processo de gaseificação com vapor d'água do biochar como agente redutor em um alto-forno é recomendada uma faixa de $3,1 \leq \text{H}_2/\text{CO} \leq 13,3$ (CHEN et al., 2012b).

Dentro do contexto apresentado anteriormente, o presente trabalho aborda uma avaliação do processo de pirólise de biomassas (capim elefante e aparas de couro) para obtenção do biochar, para posteriormente utilizar o biochar no processo de gaseificação não catalítica com vapor d'água, visando produzir um gás redutor de elevada qualidade para aplicação na indústria siderúrgica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a conversão termoquímica de biomassa (capim elefante/aparas de couro) por meio do processo de pirólise e da gaseificação não catalítica com vapor d'água do biochar proveniente da pirólise, visando a produção do gás redutor ($H_2 + CO$) para aplicação em processos de redução do minério de ferro.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos, segundo as 3 etapas desenvolvidas ao longo da presente tese:

Etapa 1

- identificar elementos presentes na biomassa capim elefante e suas relações sobre o rendimento dos produtos obtidos nos processos de conversão termoquímica;
- investigar o rendimento dos produtos da pirólise (biochar, bio-óleo e gás combustível) da biomassa capim elefante a diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C);
- caracterizar as propriedades texturais e morfológicas dos biochars produzidos no processo de pirólise e suas relações no processo de gaseificação com vapor d'água;
- investigar a influência da temperatura de gaseificação do biochar produzido a 500 °C sobre o rendimento do gás de redutor ($H_2 + CO$);
- investigar a influência da temperatura de pirólise (400, 500 e 600 °C) sobre o rendimento do gás de redutor ($H_2 + CO$) produzido pela gaseificação com vapor d'água dos diferentes biochars.

Etapa 2

- investigar o rendimento de biochar a partir da pirólise da biomassa capim elefante a 900 °C em um reator vertical de leito fixo;
- caracterizar o biochar quanto sua estrutura química e morfológica em diferentes tempos de reação (6, 12, 15, 30 e 60 min) ao longo do seu processo de gaseificação com vapor d'água;

- investigar a influência dos metais e não metais sobre a reatividade do biochar ao longo do seu processo de gaseificação com vapor d'água;
- investigar a cinética da reação de gaseificação com vapor d'água do biochar, através dos seguintes modelos cinéticos: modelo volumétrico (MV), modelo de grãos (MG) e modelo de poros aleatórios (MPA);
- avaliar a influência dos metais e não metais presentes no biochar sobre o rendimento de gás redutor ($H_2 + CO$) no processo de gaseificação com vapor d'água;

Etapa 3

- investigar a influência da matéria mineral, propriedades texturais e morfológicas presente no biochar das aparas de couro, sobre o rendimento de gás redutor obtido no processo de gaseificação com vapor d'água;
- investigar a influência da temperatura de gaseificação do biochar proveniente do processo de pirólise sobre o rendimento do gás de redutor ($H_2 + CO$);
- investigar a concentração de cromo presente nas cinzas remanescentes do processo de gaseificação com vapor d'água nas diferentes temperaturas de gaseificação.

3. ESTRUTURAÇÃO DA TESE

Esta tese aborda um estudo qualitativo da produção de gás rico em H₂ e CO para aplicação como agente redutor na indústria siderúrgica. O gás redutor foi produzido a partir da gaseificação não catalítica com vapor d'água do biochar proveniente de aparas de couro e capim elefante. O presente trabalho visa investigar a produção do gás redutor, a influência auto catalítica dos metais presentes no biochar sobre a reatividade e o rendimento do processo de gaseificação. Além disto, foi conduzido um balanço de massa do cromo no processo de gaseificação com vapor d'água do biochar proveniente de resíduos de couro.

No capítulo 4 foi realizado uma revisão bibliográfica sobre biomassas, processos de conversão térmica (gaseificação e pirólise), uso de biomassas no setor siderúrgico e aplicação do gás gerado via gaseificação com vapor d'água do biochar na siderurgia.

No capítulo 5 foi abordado os materiais e métodos utilizados no presente estudo.

Para atender aos objetivos da presente tese foram desenvolvidas três etapas distintas, que geraram 3 artigos publicados em revistas renomadas. Na primeira etapa, apresentada no capítulo 6 (artigo-1) investigou-se a gaseificação com vapor d'água do biochar de capim elefante, este biochar foi produzido através do processo de pirólise (400°C /500 °C/600 °C) em um reator de rosca transportadora.

No capítulo 7 é apresentada a segunda etapa (artigo-2), refere-se a gaseificação com vapor d'água do biochar proveniente da biomassa capim elefante, este biochar, foi produzido a partir da pirólise a 900 °C em um reator de leito fixo. Nessa etapa foi realizada uma avaliação detalhada da estrutura do biochar ao longo do tempo de reação da gaseificação com vapor d'água, investigando a taxa de reação, a variação da área superficial e dos metais alcalinos e alcalino-terrosos (AAEM) na reatividade do biochar.

Na terceira etapa, capítulo 8 (artigo-3) investigou-se a gaseificação com vapor d'água do biochar proveniente de resíduos de couro curtidos ao cromo, produzidos a partir da pirólise em um reator de rosca transportadora a 450 °C, visando avaliar a taxa de reação ao longo do processo, bem como propriedades e rendimentos do gás redutor. Nesta etapa também foi realizado um balanço de massa do cromo presente nas cinzas.

O capítulo 9 apresenta as considerações finais, com um apanhado geral da produção de gás redutor a partir dos 3 artigos, bem como principais desafios encontrados ao longo de toda pesquisa e o capítulo 10 apresenta sugestões para trabalhos futuros.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Biomassa

A biomassa é definida como um recurso renovável oriundo de matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, passível de ser convertida em energia. Existem diferentes fontes de biomassas, dentre elas, os resíduos florestais, as culturas energéticas (*energy crops*), as plantas aquáticas e as algas (BASU, 2010; GUEDES et al., 2010).

De um modo geral, a biomassa vegetal é uma forma indireta de uso da energia solar, que é convertida em energia química através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos, onde ocorre a conversão do dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) em carboidratos (açúcares) e oxigênio utilizando a energia solar (KAEWPANHA et al., 2014).

As fontes de energia renovável têm recebido muita atenção nos últimos anos, como resultado do aumento dos custos de combustíveis fósseis, fontes de combustível limitadas e de preocupações ambientais. Comparando com outras fontes de energia limpa, a biomassa é um recurso renovável, sustentável e uma abundante fonte de matéria-prima, capaz de produzir combustíveis de elevada qualidade. No contexto energético, a biomassa desempenha um papel socioambiental e socioeconômico fundamental, tendo em vista o balanço equilibrado em relação à emissão e adsorção de CO₂. Com isto, a utilização da biomassa como fonte de energia, desde que seja conduzida de forma sustentável, não altera a composição da atmosfera ao longo do tempo (DICKERSON; SORIA, 2013; MENEGOL et al., 2016; NHUCHHEN, 2016).

O Ministério das Minas e Energia prevê a necessidade de aumentar a capacidade instalada de geração de energia no Brasil dos atuais 124,8 GW para 195,9 GW até 2023 (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2015). Segundo SINGH et al., (2016), o consumo anual de energia do mundo vai aumentar de forma significativa, desde o valor atual de 5.10²⁰ Joules para 10-15.10²⁰ Joules até o ano 2050. De acordo com o balanço energético nacional Ministério de Minas e Energia, 2015, na matriz energética Brasileira a utilização de fontes renováveis (Figura1) corresponde a 41,2%, sendo que 25,1% é proveniente de biomassa (lenha/carvão vegetal/biomassa de cana), o que corresponde a aproximadamente a 10% da oferta de energia do país. As demais fontes renováveis são provenientes da energia hidráulica, energia solar, eólica e outras fontes de energia renovável.

Figura 1: Oferta interna de energia no Brasil

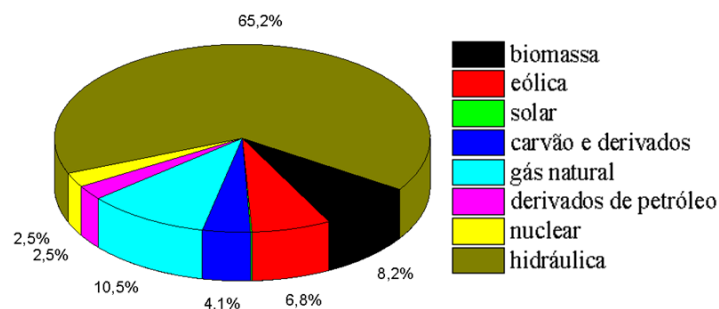


Fonte: (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2015)

Mundialmente, a utilização da biomassa como fonte de energia renovável representou apenas 14% do consumo de energia em 2014 (WORLD BIOENERGY ASSOCIATION, 2017). No Brasil, a biomassa aparece como uma importante fonte de energia. Em 2016, a biomassa foi a segunda maior fonte de energia em âmbito nacional, com capacidade instalada de geração de energia elétrica de 14.147 MW. No entanto, ainda é menor que a capacidade dos combustíveis fósseis, que foi de 25.550 MW (EPE, 2017).

A distribuição da oferta de energia elétrica brasileira (Figura 2), dispõe de uma matriz de origem predominantemente renovável, com destaque para a geração hidráulica que em 2017 correspondeu a 65,2% da oferta interna. As fontes renováveis representam cerca de 80,4% da oferta interna de energia elétrica no Brasil. A biomassa (lenha/bagaço de cana/lixívia/outras fontes primárias) contribuiu com 8,2% da oferta interna de energia elétrica brasileira em 2017, enquanto a energia solar contribuiu com apenas 0,13% (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

Figura 2: Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte em 2017

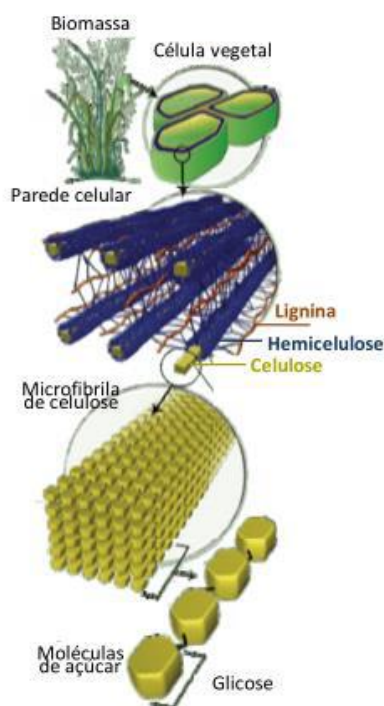


Fonte : Adaptado (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2018)

4.1.1 Composição química da biomassa

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais (celulose/hemicelulose/lignina) e menores quantidades de extrativos e compostos inorgânicos. A Figura 3 mostra a representação esquemática da formação da parede celular vegetal.

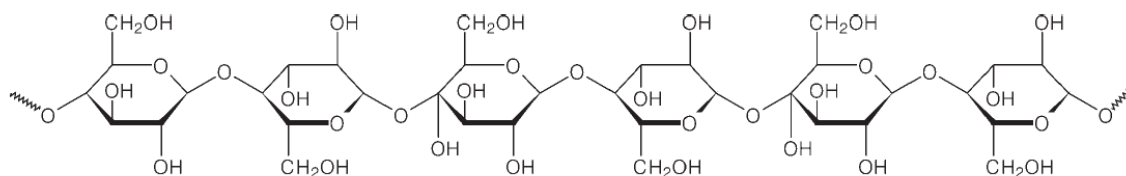
Figura 3: Representação das estruturas que formam a parede celular vegetal



Fonte: (SANTOS et al., 2012)

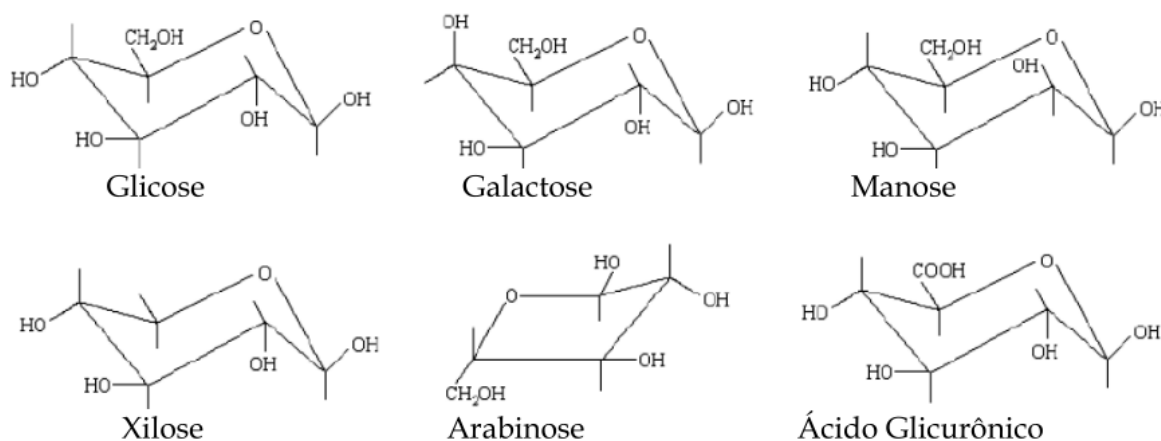
A celulose ($C_6H_{10}O_5$) (Figura 4) é o principal componente da biomassa lignocelulósica e o polímero natural mais abundante na natureza. A celulose é um polímero biodegradável, renovável, não fundível, que é insolúvel na maioria dos solventes, devido as ligações de hidrogênio e a sua cristalinidade (SUHAS et al., 2016).

Constituída por moléculas de glicose unidas linearmente por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), a celulose resulta num polímero de alto massa molecular. Há uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose devido ao grande número de ligações de hidrogênio. Suas cadeias nas paredes celulares são compactas, de modo que suas fibras apresentam estruturas cristalinas, sendo insolúvel em água e solventes orgânicos, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente (GREENHALF et al., 2013; SANTOS et al., 2001; SHAFIZADEH, 1982; SUHAS et al., 2016).

Figura 4: Estrutura química da celulose

Fonte: (SANTOS et al., 2001)

A hemicelulose (Figura 5), também conhecida como poliose, é um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixo grau de polimerização, sendo facilmente hidrolisável. A hemicelulose é composta basicamente de polissacarídeos de baixa massa molar, tais como: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico (GREENHALF et al., 2013; REZENDE, 2003; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

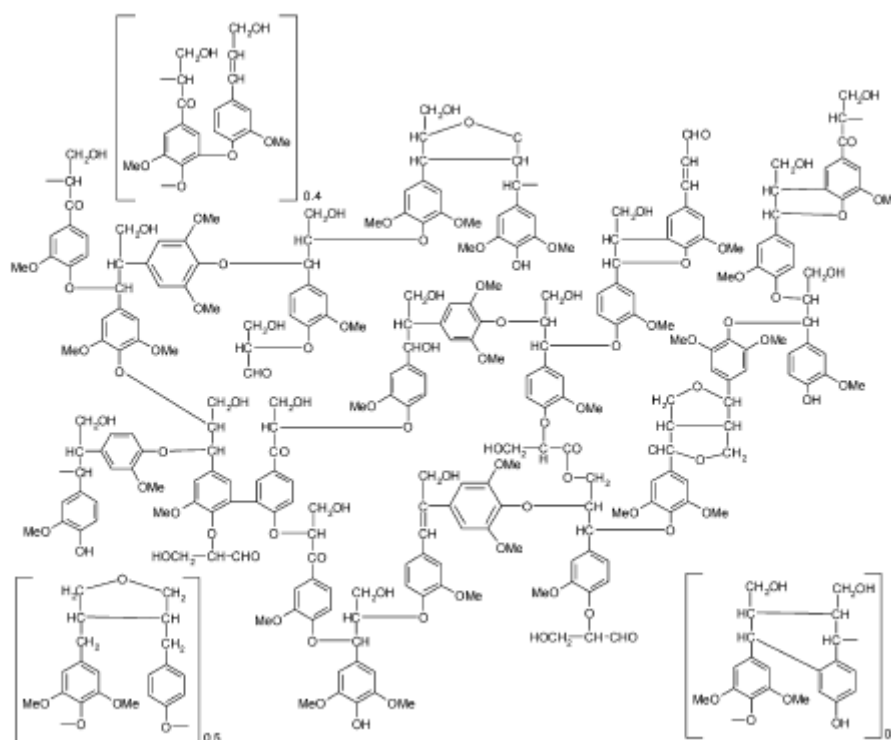
Figura 5: Estrutura química das moléculas básicas que compõem a hemicelulose

Fonte: (REZENDE, 2003)

A lignina é um polímero orgânico aromático presente em conjunto com a celulose (e outros polissacáridos) na parede das células das plantas, especialmente em plantas lenhosas. Ao contrário da celulose, a lignina é um polímero polifenólico de estrutura tridimensional altamente ramificada, constituída de uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. Uma estrutura típica de lignina é mostrada na Figura 6. A unidade monomérica mais comum na lignina é uma unidade de fenilpropanóide ligada a outras unidades principalmente através de ligações éter, bem como ligações carbono/carbono. Devido ao alto teor de carbono e a estabilidade dos anéis aromáticos a lignina é termicamente mais estável que a celulose e hemicelulose. A função da lignina é de proteger os elementos vasculares, além de ser um elemento de suporte para toda a célula, conferindo propriedades de

elasticidade e resistência à planta. Os principais componentes da lignina são: álcool p-cumaril (p-hidroxifenila), álcool coniferil (guaiacila) e álcool sinapil (siringila) (GREENHALF et al., 2013; REZENDE, 2003; SHARMA et al., 2004).

Figura 6: Estrutura química da lignina



Fonte:(SHARMA et al., 2004)

Os extrativos correspondem a 2-5% em massa da planta, sendo responsáveis por determinadas características da biomassa, como cheiro, cor e resistência natural, caracterizados por compostos orgânicos como, substâncias químicas que podem ser extraídos por solventes. Os extrativos não pertencem à estrutura química da parede celular, sendo composto por terpenos, ácidos graxos, taninos, pigmentos, resinas e ceras (KLOCKL et al., 2005).

A biomassa também apresenta compostos inorgânicos que se concentram nas cinzas após sua conversão térmica. Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg. (ALMEIDA, 2008; GREENHALF et al., 2013; KLOCKL et al., 2005). A composição química da biomassa apresenta papel muito importante na distribuição dos produtos nos processos de conversão térmica. Cada substrato exibe uma característica particular quando é tratado termicamente. A Tabela 1 apresenta a composição química de diferentes biomassas.

Tabela 1: Composição química de diferentes biomassas e rendimento

| Biomassa | Rendimento Toneladas/hectare Base seca | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) |
|----------------------------------|--|-----------------|---------------------|----------------|
| Palha de trigo | 3,1 | 33,2 | 24,0 | 15,1 |
| | | 39,9 | 28,2 | 16,7 |
| | | 45,4 | 28,2 | 18,7 |
| | | 41,3 | 30,8 | 7,7 |
| Capim elefante (switch grass) | 5,4 - 9,6 | 36,0 | 31,6 | 6,1 |
| | | 44,9 | 31,4 | 12,0 |
| | | - | - | 8,6 |
| Miscanthus | 10,0 - 17,7 | 54,0 | 23,9 | 14,9 |
| | | 52,1 | 25,7 | 12,5 |
| Salgueiro (Willow SRC) | 8,0-10,0 | 49,3 | 14,1 | 20,0 |
| Madeira (Beech wood) | - | 43,3 | 31,8 | 24,4 |
| | | 40,1 | 26,8 | 23,2 |

Fonte: Adaptado (GREENHALF et al., 2013)

As gramíneas perenes (capim elefante/miscanthus/salgueiro) apresentam maior rendimento por hectare em relação a palha de trigo. O percentual de celulose é considerado mais elevado para o miscanthus e salgueiro. Conforme apresentado na Tabela 1, o salgueiro tem o menor teor de hemicelulose em comparação com as outras biomassas, bem como a concentração de lignina geralmente é mais elevada na madeira.

4.1.2 Capim elefante

O capim elefante (*Pennisetum purpureum Schumach*) é uma gramínea perene com alto potencial para uso como matéria-prima para a produção de biocombustíveis e energia. Existe cerca de 140 espécies do gênero *Pennisetum* na família *Poaceae Gramíneas*, sendo que dentre estas espécies está o capim elefante, que origina-se do continente Africano e foi introduzido no Brasil em 1920. O capim-elefante apresenta um teor de umidade entre 70 e 80%, sendo que esta concentração varia de acordo com a idade da planta, condições climáticas e época de colheita. O capim elefante é uma planta de crescimento rápido (pode ser colhida até quatro vezes por ano em climas quentes), podendo atingir cerca de 3 a 5 m de altura na posição vertical, além de ser resistente a doenças, de fácil adaptabilidade e propagação em diferentes tipos de solos, sendo bem difundida em todas as regiões do Brasil (JUCHELKOVÁ et al., 2015; STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008a).

Estudos têm sido desenvolvidos com capim elefante, mostrando que a biomassa tem significativo potencial como precursor para a produção de biochar (STREZOV; EVANS;

HAYMAN, 2008a), etanol de segunda geração (MENEGOL et al., 2014, 2016), produção de gás de síntese e hidrogênio (DE CONTO et al., 2016) melhoramento do solo (FERREIRA et al., 2018) e alimento para animais (CORDEIRO; SALES, 2016; NAKANISHI et al., 2014, 2016).

O Brasil tem capacidade de produzir 1,2 Gt de biochar e 2 Gt de bio-óleo por ano a partir do capim elefante, sendo que a sua produtividade é de cerca de 45 toneladas de biomassa seca por hectare ao ano. Isso corresponde ao dobro da biomassa produzida pela cultura do Eucalipto e ainda, é superior a produção da cana-de-açúcar e do milho que correspondem aproximadamente 21 toneladas e 13 toneladas, respectivamente (MENEGOL et al., 2014; MESA-PÉREZ et al., 2014; NAKANISHI et al., 2016). No Brasil o primeiro corte do capim elefante é cerca de seis meses após o seu plantio, enquanto que para a cana de açúcar este período é três vezes maior, e para o eucalipto pode chegar a sete anos. Além disto, a área cultivada com a gramínea pode continuar rebrotando por anos, possibilitando a mecanização da colheita mantendo um fluxo contínuo de matéria-prima ao longo do ano (CHIES, 2015).

Além do capim elefante existem outros tipos de gramíneas perenes (*Miscanthus*, *Switch grass*, *Reed canary grass e salix*) com potencial de geração de energia renovável. O cultivo de capim-elefante segue práticas agrícolas convencionais, sendo resistente a ervas daninhas, além de precisar de muito pouco (ou nenhum) nutriente suplementar. O capim elefante requer baixo custo para sua produtividade, com uma razão de saída de energia por entrada de energia de cerca de 25:1, tornando-o uma biomassa com elevado potencial energético para aplicação em sistemas de bioenergia (DE CONTO et al., 2016).

Existem algumas iniciativas no Brasil para a aplicação do capim elefante em processos de co-geração (produção de energia térmica). Recentemente foi lançado uma usina de co-geração (Sykué Bioenergy), localizada na cidade de São Desiderio, Estado da Bahia, Brasil. A usina opera com biomassa (capim elefante), tendo uma capacidade instalada de 30 MW. No Estado de Goiás algumas indústrias de cerâmica vermelha estão substituindo a lenha pela gramínea nos seus fornos. As referidas iniciativas são um claro indicativo do potencial do capim elefante para geração de energia em uma maior escala (CHIES, 2015; NAKANISHI et al., 2014).

Fontoura; Brandão; Gomes, (2015) avaliaram a viabilidade econômica da implementação de uma biorrefinaria a partir da conversão térmica do capim elefante. Os autores constataram que a biomassa tem flexibilidade para ser convertida em saídas distintas tais como, eletricidade, biocombustíveis, biochar e produtos químicos, através da

implementação de um modelo híbrido de comercialização. Parte da capacidade de geração de energia é vendida através de um contrato de fornecimento fixo de longo prazo de 20 anos e o restante é negociado no mercado de curto prazo sob a forma de eletricidade. Os resultados mostraram que todos os valores de opção são positivos, variando entre 90 e 101 milhões de dólares.

4.1.3 Resíduos de couro

O couro é uma biomassa de origem animal, muito utilizado para fabricação de bolsas, sapatos, cintos, revestimento de estofados, tapetes, entre outros. O Brasil tem o maior rebanho bovino comercial do mundo, estimado em mais de 200 milhões de cabeças. A produção mundial de peles de bovinos em 2009 foi de 308,62 milhões, sendo que cerca de 38,5 milhões foram produzidas no Brasil. Em 2010, a produção do país atingiu 40 milhões couros bovinos, dos quais 13,59 milhões eram para consumo doméstico e o restante para exportação para mais de 80 países. O setor industrial de curtimento de couro no Brasil tem mais de 800 empresas ativas. As referidas empresas operam em condições diversas, que vão desde empresas familiares de pequeno porte, a vários grupos de médio e grande porte, incluindo o maior grupo industrial na área de curtimento no cenário mundial (TÔRRES FILHO et al., 2016).

A indústria do couro gera uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos (couros e peles, gorduras, pelos e aparas, pó de lixamento, efluentes de processos, lodo, etc.), sendo que muitos desses resíduos têm um elevado potencial de poluição. O cromo III frequentemente está presente nesses resíduos, fazendo com que sejam classificados de acordo com a legislação Brasileira de normas técnicas NBR 10.004:2004, como perigoso, tornando sua disposição final com elevados custos para os curtumes. Estima-se que a indústria do couro gera cerca de quatro milhões de toneladas de resíduos no mundo a cada ano (KONG et al., 2013).

A variação dimensional da matéria-prima e as tendências da moda fazem crescer a demanda por produtos feitos de couro curtido ao cromo. Estima-se que aproximadamente 90% dos curtumes no mundo utilizam sais de cromo trivalente como agente de curtimento, gerando 600.000 toneladas de resíduos de couro curtido ao cromo em todo o mundo (KOLOMAZNIK et al., 2008; BANON et al., (2016)).

A reciclagem dos resíduos gerados pela indústria do couro é baixa, de modo que, no Brasil, a maioria das empresas optam por depositar seus resíduos contendo cromo em aterros industriais. No entanto, do ponto de vista ambiental, a disposição de resíduos de couro em

aterros é uma alternativa menos adequada, devido à lixiviação de Cr^{3+} para as águas subterrâneas e possível oxidação para Cr^{6+} (DIXIT et al., 2015; KOLOMAZNIK et al., 2008).

O desenvolvimento de alternativas que permitam a utilização de resíduos de couro, ou ainda a sua conversão em produtos úteis, vem sendo estudado por alguns autores. Simioni et al., (2014) avaliaram a conversão termoquímica (pirólise) de resíduos de couro em um reator de leito fluidizado nas temperaturas 450 e 600 °C, com taxa de aquecimento de 0,25 e 0,4 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. No referido estudo, foram quantificados e caracterizados o biochar e o bio-óleo. Segundo os autores, a pirólise se mostrou uma forma atrativa de tratamento do resíduo gerado em processos de curtimento, e os produtos gerados têm potencial para outras aplicações. Gil et al., (2012) avaliaram a pirólise de resíduos de couro, visando encontrar as condições ótimas para a produção de energia dos produtos gerados (biochar, bio-óleo e gás não condensável) e produção de carvão ativado. Segundo os autores, o material carbonáceo (biochar) obtido apresenta boas propriedades como um combustível sólido, devido ao seu elevado poder calorífico e baixo teor de cinzas, e ainda apresenta características adequadas como um precursor para o preparo de carvões ativados, enquanto a fração condensável tem uma natureza predominantemente fenólica e contém quantidades significativas de compostos nitrogenados, com possíveis aplicações industriais na preparação de produtos químicos. O gás não condensável é rico em monóxido de carbono e dióxido de carbono, além de uma fração menor de metano e hidrogênio. Marcilla et al., (2012) investigaram a pirólise de resíduos de couro, visando a produção de bio-óleo. Os resultados indicam que, no intervalo de temperaturas 450, 500 e 550 °C, a distribuição do produto é pouco dependente da temperatura. Em geral, uma redução do tempo de residência ou da taxa de aquecimento favorece a presença de gases pesados (mais do que quatro átomos de carbono). A análise do líquido pirolítico mostra um largo espectro de produtos (principalmente compostos nitrogenados, fenólicos e oxigenados) que pode ser útil como uma fonte de produtos químicos. Manera et al., (2016) avaliaram a produção de um carvão ativado microporoso a partir de resíduos de couro para aplicação para a separação de líquidos e gases de diferentes correntes. Inicialmente no referido estudo o resíduo de couro foi pirolisado em um *screw reactor* a 450 °C para a produção de biochar, posteriormente, foi submetido a ativação física na presença de CO_2 em um reator de leito fixo a 900 °C. O carvão ativado apresentou propriedades semelhantes à de carvões ativados comerciais. Outros autores também avaliaram a produção de carvão ativado a partir de resíduos de couro (KANTARLI; YANIK, 2010; OLIVEIRA et al., 2008a; YILMAZ et al., 2007).

Tôrres Filho et al., (2016) avaliaram o uso do biochar gerado no processo de pirólise de resíduos de couro curtido ao cromo em processos siderúrgicos através da produção de pelotas de minério de ferro, substituindo cerca de 10 a 25% do carvão mineral que é utilizado como material carbonoso base para a preparação das pelotas. Segundo os autores até 76,47% do cromo presente no resíduo de couro ficou retido na fração carbonosa (biochar). As pelotas de minério de ferro foram termicamente tratadas em um forno tipo “*pot grate*”. A substituição do carvão mineral pelo biochar de resíduos de couro aumentou a resistência a compressão das pelotas, com um valor médio de $3374,64 \text{ N}\cdot\text{pellets}^{-1}$ em comparação com $2943 \text{ N}\cdot\text{pelotas}^{-1}$ para as pelotas produzidas convencionalmente.

4.2 Processos de conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, que podem ser utilizados para gerar eletricidade, fornecer calor ou como outras fontes de energia. As tecnologias de conversão de biomassa para produção de combustíveis e produtos químicos podem ser divididas basicamente em processos bioquímicos e termoquímicos (DICKERSON; SORIA, 2013; GREENHALF et al., 2013; SINGH et al., 2016).

Nos processos bioquímicos ocorre uma mudança na estrutura química da biomassa na presença de micro-organismos ou enzimas. Dentre os processos bioquímicos tem-se a fermentação alcoólica e a digestão anaeróbica para produção de biogás (uma mistura de metano, CO_2 e outras impurezas), que envolve a decomposição bacteriana de material orgânico biodegradável, na ausência de oxigênio e em baixas temperaturas (entre 30 a 65 °C) (SINGH et al., 2016).

Os processos termoquímicos são realizados na presença de calor e podem utilizar catalisadores. Em comparação com processos bioquímicos, os processos termoquímicos ocorrem mais rapidamente na gama de alguns segundos, minutos ou horas, enquanto o primeiro leva um intervalo de dias para ser concluído (BRIDGWATER, 2012; SINGH et al., 2016).

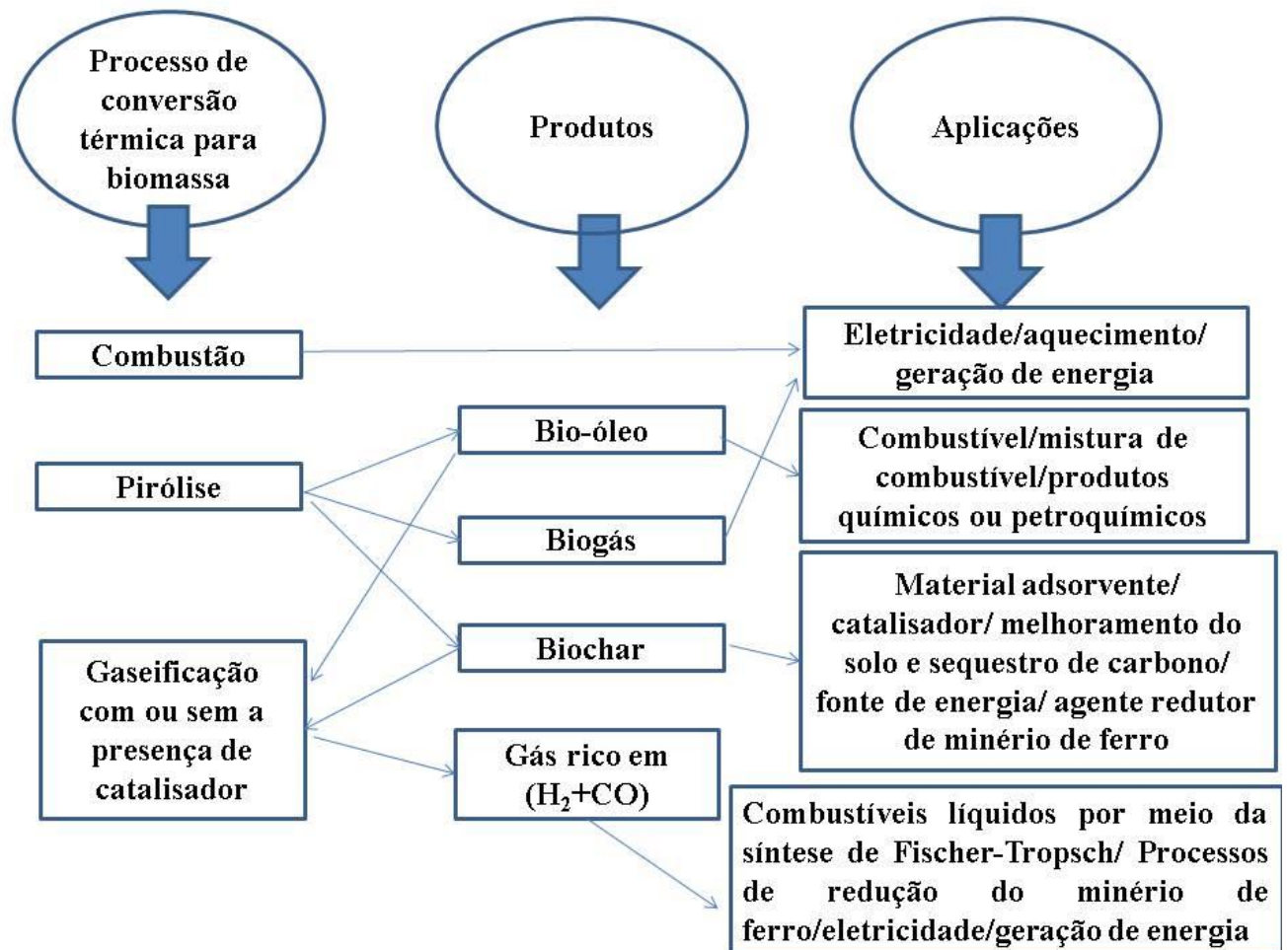
As principais tecnologias de conversão termoquímica da biomassa encontradas na literatura são: pirólise, gaseificação, liquefação e combustão.

A liquefação da biomassa é um tipo de hidrogenação, na qual a matéria orgânica é misturada com um solvente na presença de um catalisador a alta pressão (acima de 5 MPa) e temperatura moderada (523 a 603 K), gerando um produto líquido e um sólido carbonoso (*hydrochar*) (DEMIRBAS, 2009, 2011).

A combustão é um processo de oxidação que ocorre através de um conjunto de reações de radicais livres em que o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio formando CO_2 , água e liberando calor útil (BRIDGWATER, 2012).

Uma visão geral dos processos termoquímicos (pirólise/gaseificação/combustão) para conversão de biomassas é apresentada na Figura 7.

Figura 7: Principais processos termoquímicos para conversão de biomassas



Fonte: Autor

4.2.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa que ocorre na ausência de oxigênio, ou ainda na presença de quantidades insignificantes de oxigênio. No referido processo são gerados 3 produtos: vapores condensáveis (bio-óleo) e não condensáveis (biogás), além de uma fração sólida carbonosa (biochar). A pirólise é o primeiro passo em

qualquer processo de conversão termoquímica, como a gaseificação ou combustão, considerada uma importante opção para a recuperação de energia e produtos químicos a partir da biomassa (BASILE et al., 2016; DICKERSON; SORIA, 2013).

A pirólise é uma técnica muito versátil, pois dependendo dos parâmetros do processo (temperatura, pressão, tamanho de partícula, tipo de biomassa, tempo de residência, taxa de aquecimento e fluxo do gás de arraste) pode ser ajustada à necessidade de produzir mais bio-óleo, biochar ou biogás (SINGH et al., 2016).

Segundo Basile et al., (2016), os principais parâmetros de processo que influenciam no rendimento e nas características dos produtos da pirólise são os fenômenos de transferência de calor e massa e a taxa de aquecimento. Processos conduzidos a baixas taxas de aquecimento (carbonização) favorecem a produção do biochar, enquanto elevadas taxas de aquecimento (pirólise rápida ou flash), favorecem o rendimento de bio-óleo e biogás. A Tabela 2 apresenta os principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.

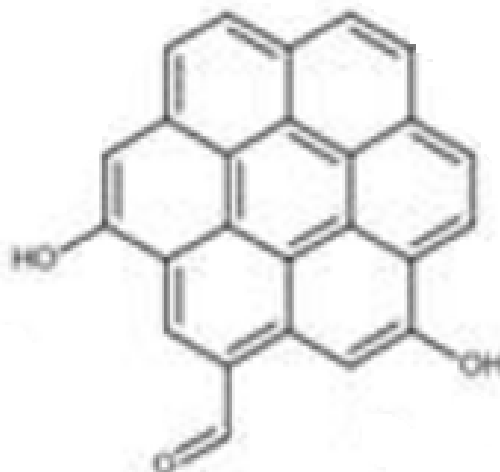
Tabela 2: Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais

| Pirólise | Tempo de residência | Temperatura [K] | Taxa de aquecimento |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--|
| Carbonização | Dias | 673 | Muito lenta |
| Convencional | 5-30 min | 873 | $0,1 - 1^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| Lenta | 20-200 min | 898 | Lenta |
| Rápida | 0,5-5 s | 923 | $10 - 200^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ |

Fonte: Adaptado (DEMIRBAS, 2009)

A matriz sólida gerada no processo de pirólise (biochar) é constituída basicamente de carbono e uma fração de materiais inorgânicos. Uma representação esquemática da estrutura química do biochar (Figura 8) apresenta agrupamentos aromáticos de 7-8 anéis finalizados por grupos carbonila e hidroxila (GAMLIEL et al., 2014).

Figura 8: Representação esquemática da estrutura química do char proveniente da pirólise



Fonte: (GAMLIEL et al., 2014)

O biochar pode ser utilizado no processo de aglomeração do minério de ferro e quando compactado em briquetes ou pelotas, pode substituir o carvão vegetal na combustão/redução em altos-fornos da indústria siderúrgica (TÔRRES FILHO et al., 2016b). Além disto, pode ser utilizado para adubação orgânica, já que o biochar é rico em carbono e utilizado como material adsorvente, promovendo a retenção de nutrientes e água no solo, e ainda pode ocasionar a redução de contaminantes e a erosão (BASILE et al., 2016; BRIDGWATER, 2012; FERREIRA et al., 2018; SILVESTRE et al., 2018; SINGH et al., 2016).

O bio-óleo tem potencial para ser utilizado como combustível de segunda geração, ou refinado para produtos químicos intermediários, visto que sua composição apresenta fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (CHEN et al., 2016; CHEN; LIANG; WU, 2016).

O produto gasoso (biogás) formado no processo de pirólise consiste em uma mistura de gases de baixa massa molar: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos de baixa massa molar (C_xH_y). Pode ser utilizado no próprio processo de pirólise, como fonte de calor para as reações endotérmicas, ou ainda pode ser utilizado em sistemas de conversão para gerar eletricidade e calor. Alguns estudos afirmam que a elevada temperatura de pirólise aumenta o rendimento de produção de gás (BRIDGWATER, 2012; FERREIRA, 2013; FERREIRA et al., 2015a).

A pirólise de biomassas tem sido amplamente utilizada para produção de biocombustíveis. Diferentes estudos sobre pirólise de gramíneas perenes são relatados na literatura.

De Conto et al., (2016) investigaram a produção de gás de síntese a partir da pirólise não catalítica de biomassa (capim elefante) em um reator de forno rotativo (*rotary kiln reactor*), variando a velocidade de rotação (0, 2 e 4 rpm) e analisando os gases em diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C). A taxa de aquecimento utilizada nos experimentos foi de 25 °C·min⁻¹. O biochar apresentou propriedades atraentes para aplicações agrônômicas, como elevado pH, elevado teor de potássio e baixa condutividade elétrica. As concentrações de gás (H₂+CO) variaram de 70,3 a 87,1% com o aumento da velocidade de rotação. De acordo com os autores, os elevados teores de potássio e lignina presentes na biomassa contribuíram para a elevada produção do gás. Os rendimentos dos produtos da pirólise são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise de capim elefante em um reator rotativo

| Velocidade de rotação (rpm) | Biochar (%m·m⁻¹) | Bio-óleo (%m·m⁻¹) | Biogás (%m·m⁻¹) |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 27,9 | 37,3 | 34,6 |
| 2 | 27,2 | 44,5 | 28,0 |
| 4 | 27,9 | 53,0 | 19,2 |

Fonte: Adaptado (DE CONTO et al., 2016)

Saikia et al., (2015) conduziram a pirólise de um gramínea perene (*Arundo donax L.*) em um reator de leito fixo nas temperaturas 350-650 °C a diferentes taxas de aquecimento (10 e 40 °C·min⁻¹). O rendimento do biochar variou de 45,8% na menor temperatura (350 °C) a 29,8% na maior temperatura (650 °C). O biochar apresentou características apropriadas para ser aplicado no solo como um biocomposto e para corrigir a acidez do solo.

Strezov; Evans; Hayman, (2008) investigaram a pirólise do capim-elefante em uma balança termogravimétrica em duas taxas de aquecimento (10 e 50 °C·min⁻¹). Para 500 °C, o gás combustível apresentou elevadas concentrações de CO₂ e CO, com pequenas quantidades de metano (CH₄) e hidrocarbonetos de maior massa molar. A taxa máxima de formação de H₂ foi observada a aproximadamente 700 °C. Os autores ressaltam que o calor da combustão do biogás foi de 3,7-7,4 vezes maior do que o calor necessário para a pirólise de biomassa, o que confirma que o processo de pirólise pode ser auto-sustentável. O bio-óleo consistiu principalmente de ácidos orgânicos, éster de ftalato, compostos de benzeno e amidas.

Lee et al., (2010) avaliaram o desempenho da pirólise de capim elefante em um reator de aquecimento por indução a elevadas taxas de aquecimento (50-150 °C·min⁻¹). Os produtos deste processo de conversão térmica foram quantificados, sendo caracterizado o bio-

óleo produzido. Os resultados analíticos mostraram que o bio-óleo apresenta uma mistura complexa de ácidos e compostos orgânicos, incluindo ácido acético, uma grande variedade de compostos oxigenados e nitrogenados, como fenóis, piridinas, aminas e cetonas.

Outros estudos envolvendo gramíneas perenes são relatados na literatura (GREENHALF et al., 2013; IRFAN et al., 2016; JUCHELKOVÁ et al., 2015; MOHANTY et al., 2013).

Na Tabela 4, são apresentadas a distribuição dos produtos provenientes da pirólise rápida reportados na literatura para diferentes gramíneas perenes.

Tabela 4: Distribuição dos produtos provenientes da pirólise rápida reportados na literatura para diferentes gramíneas perenes

| Biomassa | Temperatura (°C) | Bio-óleo* (%m·m⁻¹) | Biochar (%m·m⁻¹) | Biogás (%m·m⁻¹) |
|-----------------|-----------------------------|--|--|---------------------------------------|
| Switch grass | 500 | - | 24,7 | 7,9 |
| | 500 | - | 25,0 | - |
| | 480 | 60,7 | 12,9 | 11,3 |
| | 500 | 60,2 | 18,8 | 13,6 |
| Miscanthus | 500 | - | 19,28 | 11,1 |
| Willow SRC | 500 | - | 20,9 | 19,89 |

* Bio-óleo inclui os orgânicos, água de reação e umidade da matéria-prima inicial
Fonte: Adaptado (GREENHALF et al., 2013)

Diferentes estudos também avaliaram a pirólise de resíduos de couro (Manera et al., 2016; Marcilla et al., 2012; Simioni, et al., 2014; Gil et al., 2012; Soares 2007). As principais condições investigadas desse processo são a atmosfera do reator, temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência.

Yilmaz et al., (2007) investigaram a pirólise em um reator de leito fixo de três tipos de resíduos de couro num intervalo de temperatura de 450-600 °C em uma atmosfera inerte (N₂). O biochar apresentou um elevado poder calorífico (17991-25104 kJ·kg⁻¹), sendo apropriado para uso como combustível sólido.

Oliveira et al., (2008b) avaliaram a pirólise de resíduos de couro (*wet blue*) em atmosfera de N₂. O produto carbonizado (char) foi submetido a um processo de ativação na presença de CO₂. O carvão ativado apresentou elevada área superficial (889 m²·g⁻¹) e baixo teor de cinzas 6,9% m·m⁻¹. Os autores avaliaram que o cromo atua como um agente catalisador nas reações do processo pirólise entre 300 e 400 °C.

Estudos realizados por Soares et al., (2007) indicaram que a pirólise de resíduos de couro curtido ao cromo gera um produto carbonizado com potencial para substituição parcial de carbono fóssil em processos metalúrgicos, tais como fornos para a produção de ligas metálicas.

A Tabela 5 apresenta o rendimento dos produtos provenientes da conversão termoquímica (pirólise) para resíduos de couro.

Tabela 5: Rendimento dos produtos provenientes do conversão termoquímica (pirólise) de resíduos de couro

| | Reator | Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min) | Biochar (%m/m) | Bio-óleo (%m/m) | Biogás (%m/m) |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| (MANERA, et al., 2016) | Screw reactor | 450 | N.R | 38,5 | 26,8 | 34,7 |
| (GIL et al., 2012) | Reator de leito fixo | 750 | 5 °C·min ⁻¹ | 35,4 | 39,7 | 24,9 |
| (YILMAZ et al., 2007) | Reator de leito fixo | 450 | 5 °C·min ⁻¹ | 44,5 | 37,7 | 17,8 |
| (MARCILLA et al., 2012) | Reator de leito fixo | 450 | 10 °C·min ⁻¹ | 38,5 | 41,0 | 20,5 |
| (SIMIONI, et al., 2014) | Reator de leito fluidizado | 500 | 15 °C·min ⁻¹ | 24,9 | 7,5 | 67,5 |
| (TÔRRES FILHO et al., 2016a) | Screw reactor | 450 | N.R | 28,4 | N.R | N.R |

* N.R (não relatado)

4.2.2 Gaseificação

A gaseificação é um complexo conjunto de fenômenos químicos e físicos envolvendo transferência de calor e massa, com uma mudança na estrutura da biomassa a elevada temperatura na presença de um agente de gaseificação. O processo de gaseificação resulta em uma elevada produção de produtos gasosos e menores quantidades de biochar/cinzas e alcatrão. O processo de gaseificação é classificado de acordo com o agente de gaseificação: ar, vapor de água, vapor de água e oxigênio, ar enriquecido com oxigênio (BARMAN; GHOSH; DE, 2012; BIAGINI; BARONTINI; TOGNOTTI, 2016).

A gaseificação é uma boa opção para a gestão de resíduos, geração de produtos químicos e produção de energia a partir de fontes não-convencionais, como resíduos florestais, resíduos agrícolas, resíduos de aves, resíduos municipais e esgoto (PATRA; SHETH, 2015).

O processo de gaseificação é complexo e influenciado por um elevado número de fatores, tais como o agente de gaseificação, a composição da matéria-prima, a temperatura do gaseificador (moderada a elevada), a pressão, a geometria do reator e a forma de contato gás-sólido (BIAGINI; BARONTINI; TOGNOTTI, 2016; PATRA; SHETH, 2015)

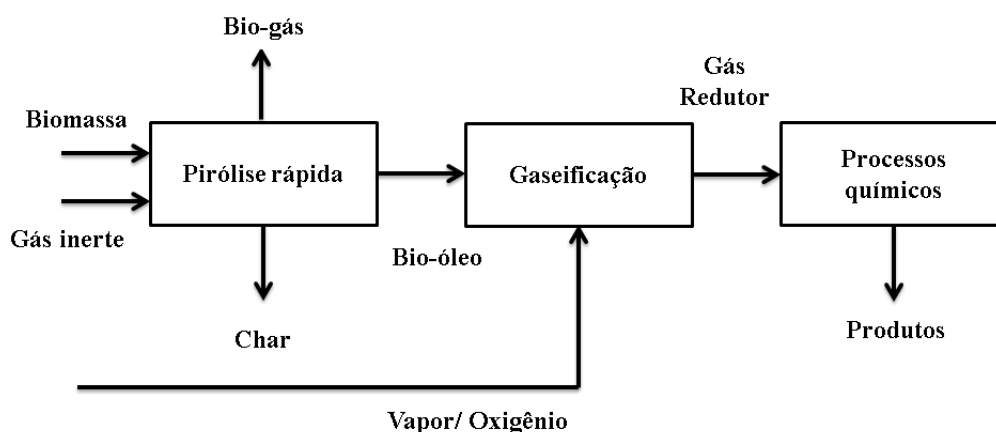
A gaseificação de biomassa produz um gás com elevado teor de H_2 e CO , que são responsáveis por mais de 70% da energia armazenada na biomassa. O processo de gaseificação de biomassa com vapor d'água é uma das principais tecnologias para se obter um gás redutor para diferentes aplicações.

As principais tecnologias para a produção de um gás redutor podem ser divididas em cinco abordagens: (1) oxidação parcial e reforma a vapor do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa, (2) co-gaseificação de biomassa e carvão, (3) hidrogaseificação de biomassa e reforma do metano, (4) gaseificação do biochar derivado da biomassa e (5) produção do gás de síntese a partir da biomassa. (LAN et al., 2014).

(1) Oxidação parcial e reforma a vapor do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa

Trata-se de um método de conversão de biomassa em duas fases: pirólise rápida para a formação do bio-óleo e posteriormente a gaseificação catalítica (uso de catalisadores de metais nobres) do bio-óleo. O referido método é representado esquematicamente na Figura 9.

Figura 9: Fluxograma do método de oxidação parcial e reforma a vapor do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa



Fonte: Adaptado (LAN et al., 2014)

O bio-óleo proveniente do processo de pirólise rápida pode ser cataliticamente convertido em um gás redutor, com elevada concentração de H_2 e CO . A desvantagem deste processo é a rápida desativação dos catalisadores (LAN et al., 2014).

(2) Produção de gás redutor a partir de co-gaseificação de biomassa e carvão

A produção de um gás redutor a partir da co-gaseificação da biomassa e do carvão é considerada como uma tecnologia promissora. O gás redutor produzido é rico em hidrogênio e contém CH_4 , que pode ser usado para centrais elétricas. Este processo tem várias vantagens. Durante o processo de co-gaseificação os voláteis presentes na biomassa se decompõem facilmente e formam radicais livres que reagem com a matéria orgânica do carvão, aumentando a sua taxa de conversão (reatividade). Esse processo também pode reduzir as emissões de CO_2 , SO_2 e NO_x . Além disso, durante a desvolatilização da biomassa, formam-se moléculas ricas em hidrogênio. O hidrogênio pode reagir com radicais livres produzidos a partir do carvão, no momento da sua formação e evitar reações de recombinação que poderiam produzir espécies de alcatrão secundários menos reativos. Lan et al., (2014) e Miccio et al., (2012) relatam que os metais alcalinos presentes na biomassa podem atuar como catalisador para promover a conversão do carvão.

(3) Produção de gás redutor a partir hidrogaseificação a vapor (*steam hydrogasification*) de biomassa e reforma do metano

A reação de hidrogaseificação a vapor ocorre na presença de vapor de água e H_2 . O gás de síntese a partir da hidrogaseificação a vapor é rico em CH_4 . Este processo pode utilizar matéria-prima de alta umidade, tais como resíduos verdes e lodo de esgoto, que normalmente exigem secagem ou desidratação antes de sua utilização (FAN et al., 2016).

(4) Produção de gás redutor a partir da gaseificação do biochar

Neste processo é utilizado o biochar proveniente da pirólise. A gaseificação pode ocorrer por meio de vários agentes de gaseificação: ar, vapor de água e dióxido de carbono. O teor de matéria volátil é removido durante a pirólise da biomassa, reduzindo a formação de alcatrão no processo de gaseificação. O biochar contém um maior teor de carbono fixo que a biomassa, de modo que a produtividade do gás redutor pode ser aumentada. Estudos relatam que as condições de operação não são complexas e o gás redutor contém um elevado teor de H_2 e CO , podendo ter diferentes aplicações (HAYKIRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2006; HE et al., 2012a; LAN et al., 2014; WANG et al., 2016).

(5) Produção de gás redutor a partir de biomassa

Nesse processo, a gaseificação pode ocorrer com ou sem a presença de um catalisador. O catalisador maximiza a produção de gás redutor e minimiza a formação de alcatrão. A temperatura de reação e o tempo de residência devem ser aumentados para um incremento da produção de gás. São relatados problemas operacionais por erosão, bloqueio de dutos e desativação de catalisadores devido as impurezas do processo (LAN et al., 2014).

A Tabela 6 descreve as reações envolvidas no processo de gaseificação de biomassas, bem como as suas respectivas entalpias de reação.

Tabela 6: Reações do processo de gaseificação de biomassa

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

*O sinal negativo indica que a reação é exotérmica e o sinal positivo indica reação endotérmica

As reações (2), (3), (4) e (5) descrevem as quatro formas em que um material carbonoso pode ser gaseificado.

3.2.2.1 Gaseificação catalítica de biomassas

O gás redutor obtido a partir de gaseificação de biomassa deve atender padrões mínimos de qualidade para ser utilizado em outros processos. Os principais parâmetros de qualidade que devem ser avaliados no gás redutor são a concentração de material particulado e a concentração de hidrocarbonetos condensáveis, geralmente referidos como alcatrão (*tar*) (KELLER et al., 2016).

A redução do alcatrão formado nos processos de gaseificação é um desafio para o desenvolvimento de tecnologias avançadas de gaseificação de biomassa. A formação do alcatrão durante a gaseificação pode danificar o gaseificador através de incrustações e bloqueios. Uma variedade de catalisadores, tais como a dolomita, níquel e alumina (Al_2O_3), têm sido testados para a redução da formação de alcatrão. Dados catalisadores têm elevada funcionalidade para reformar o alcatrão. No entanto, eles facilmente perdem sua funcionalidade e o custo elevado é um grande impedimento para sua aplicação industrial.

Segundo Basu, (2010) os limites de material particulado e alcatrão para aplicações de um gás redutor são rigorosos, visto que o alcatrão prejudica o catalisador. Segundo o autor, a produção de um gás redutor deve ser conduzida com um limite de $0,02 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ de material particulado e $0,1 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ para o alcatrão. A Tabela 7 apresenta dados sobre os níveis de tolerância de conteúdo de alcatrão e de material particulado para diversas aplicações de um gás redutor proveniente de biomassas.

Tabela 7: Limites superiores de alcatrão e material particulado para diferentes aplicações do gás combustível proveniente de Biomassas

| Aplicações | Particulados ($\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$) | Alcatrão ($\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$) |
|----------------------------|--|--|
| Combustão direta | Limite não especificado | Limite não especificado |
| Turbina a gás | 0,1-120 | 0,05-5 |
| Motor de combustão interna | 30 | 50-100 |
| Transporte por dutos | Limite não especificado | 50-500 para o compressor |
| Células combustíveis | Limite não especificado | <1,0 |

Fonte: (BASU, 2010b)

Visando elevar o rendimento do gás e reduzir os contaminantes, muitos estudos vem relatando a utilização de catalisadores, considerada um fator chave no processo de gaseificação. Waheed; Wu; Williams, (2016) investigaram a produção de hidrogênio (H_2) a partir da gaseificação catalítica e não catalítica com vapor d'água do biochar derivado da pirólise do bagaço da cana de açúcar em um reator de leito fixo. Os experimentos foram conduzidos a temperatura máxima de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de vapor de água variando de 6 a $25 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ e utilizando catalisadores de níquel. Nitrogênio (N_2) foi utilizado como gás de purga. Os catalisadores utilizados foram Ni-dolomita, Ni-MgO e Ni- Al_2O_3 , todos com carga de 10% de níquel. Os catalisadores foram misturados com o biochar a uma razão de (1:1).

O rendimento de hidrogênio na ausência de catalisador a uma temperatura de gaseificação $950 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $100,97 \text{ mmol}\cdot\text{g}\cdot\text{biochar}^{-1}$. Todavia, a presença dos catalisadores Ni-

MgO e Ni-Al₂O₃ produziram significativa melhora nos rendimentos de hidrogênio, de 178,75 e 187,25 mmol·g⁻¹biochar⁻¹, respectivamente. A produção de hidrogênio a partir do biochar com o Ni-dolomita só mostrou um aumento modesto no rendimento de hidrogênio. Os experimentos indicaram que a temperatura ótima para o rendimento de hidrogênio foi 950 °C. A influência do fluxo de vapor de água também foi avaliada pelos autores, e os resultados indicaram que com o aumento do fluxo de 6 para 15 mL·h⁻¹, houve um aumento do rendimento de hidrogênio de 187,25 para 208,41 mmol·g⁻¹, respectivamente. Entretanto, um aumento adicional na taxa de fluxo de vapor, resultou numa diminuição no rendimento de hidrogênio. Os resultados da gaseificação a 950 °C e 15 mL·h⁻¹ de fluxo de vapor, são apresentados na Tabela 8.

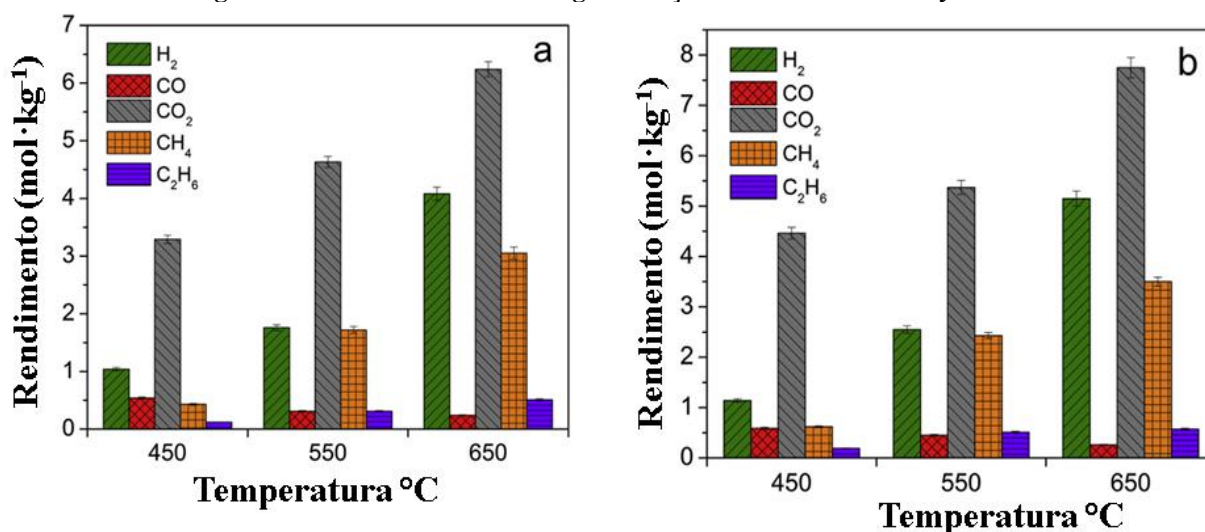
Tabela 8: Gaseificação do biochar proveniente do bagaço da cana de açúcar

| | Catalisador | | | |
|---|--------------------|--------------------------|--|---------------------|
| | Sem catalisador | 10% em massa Ni-dolomita | 10% em massa Ni-Al ₂ O ₃ | 10% em massa Ni-MgO |
| H ₂ (mmol·g ⁻¹ de biomassa) | 25,24 | 28,09 | 46,81 | 44,69 |
| H ₂ (mmol·g ⁻¹ de biochar) | 100,97 | 112,36 | 187,25 | 178,75 |
| H ₂ /CO | 2,31 | 2,29 | 5,00 | 3,58 |
| CO/CO ₂ | 1,47 | 2,04 | 2,00 | 4,29 |
| H ₂ /CO ₂ | 3,39 | 4,68 | 10,01 | 15,38 |
| H ₂ /CH ₄ | 374,97 | 486,93 | 455,77 | 511,95 |
| CH ₄ /CO | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| CH ₄ /CO ₂ | 0,01 | 0,001 | 0,02 | 0,03 |

Fonte: Adaptado de (WAHEED; WU; WILLIAMS, 2016)

Nanda; Dalai; Kozinski, (2016) avaliaram a gaseificação catalítica e não catalítica com vapor (água super crítica) da gramínea *Timothy grass* visando a produção de um gás rico em hidrogênio. Neste estudo, foram avaliados os impactos da temperatura (450-650 °C), da razão de biomassa e água (1: 4 - 1: 8), do tempo de reação (15 - 45 min), da pressão (23 - 25 MPa), bem como a influência de catalisadores de sais de carbonato (Na₂CO₃ e K₂CO₃) e catalisadores de hidróxido (NaOH e KOH) em frações de massa (1 e 3%). Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de aço inoxidável com as seguintes dimensões: comprimento de 40,5 cm, diâmetro externo de 1,27 cm e diâmetro interno de 0,94 cm. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos a partir da gaseificação não catalítica a 450-650 °C por 45 minutos e razões de biomassa/vapor 1:4 (Figura 10 (a)) e 1:8 na Figura 10 (b), para pressões de 23-25 MPa.

Figura 10: Resultados obtidos da gaseificação da biomassa *Timothy Grass*



Fonte: Adaptado de (NANDA; DALAI; KOZINSKI, 2016)

Na Figura 10 (a) com o aumento da temperatura, o rendimento de H₂ aumentou 1,04-4,08 mol.kg⁻¹. Análogo ao rendimento de hidrogênio, também aumentaram com o aumento da temperatura as concentrações de CO₂ (6,24 mol.kg⁻¹), CH₄ (3,05 mol.kg⁻¹) e C₂H₆ (0,51 mol.kg⁻¹). O rendimento total dos gases variou de 5,4 mol.kg⁻¹ a 450 °C para 14,1 mol.kg⁻¹ a 650 °C. Segundo os autores, o aumento ocorre devido ao favorecimento da reação de deslocamento gás-água (5), resultando em maiores rendimentos de H₂ e CO₂. O CO reage com vapor de água a elevadas temperaturas para formar CO₂ e H₂. O consumo de CO ocasiona sua redução com o aumento da temperatura (0,54 mol.kg⁻¹ a 450 °C para 0,24 mol.kg⁻¹ a 650 °C).

A Tabela 9 apresenta o rendimentos totais dos gases, conversão de carbono (%) e o poder calorífico inferior dos gases provenientes da gaseificação a vapor da biomassa *Timothy Grass* (23-25 MPa).

Tabela 9: Rendimento total dos gases, conversão de carbono e poder calorífico inferior dos gases provenientes da gaseificação a vapor da biomassa *Timothy Grass* (23-25 MPa)

| Parâmetros da gaseificação Biomassa/vapor | | Rendimento total dos gases (mol.kg ⁻¹ biomassa) | Conversão de carbono (%) | Poder calorífico inferior (MJ.m ⁻³) |
|---|--------|--|--------------------------|---|
| 1:4 – 45 min | 450 °C | 5,4 | 11,7 | 0,41 |
| | 550 °C | 8,7 | 19,0 | 1,04 |
| | 650 °C | 14,1 | 27,5 | 1,89 |
| 1:8 – 45 min | 450 °C | 7,0 | 15,8 | 0,54 |
| | 550 °C | 11,3 | 24,2 | 1,53 |
| | 650 °C | 17,2 | 33,0 | 2,21 |
| 1:4 – 650 °C | 15 min | 10,5 | 23,9 | 1,55 |

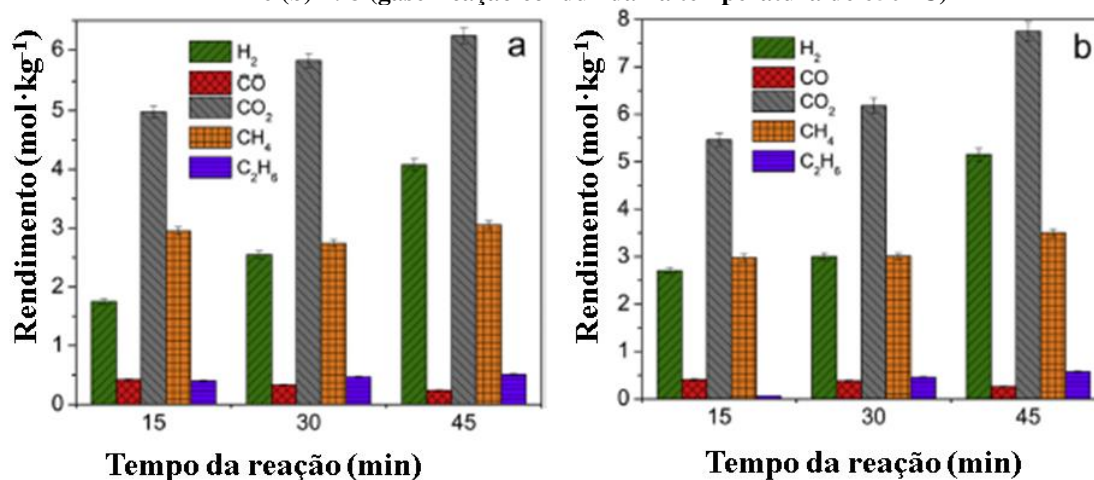
| | | | | |
|--------------------------|------------------------------------|------|------|------|
| | 30 min | 11,9 | 25,7 | 1,60 |
| | 45 min | 14,1 | 27,5 | 1,89 |
| 1:8 – 650 °C | 15 min | 11,6 | 23,4 | 1,45 |
| | 30 min | 13,0 | 27,4 | 1,74 |
| | 45 min | 17,2 | 33,0 | 2,21 |
| 1:8 – 650 °C – 45 min | 1% Na ₂ CO ₃ | 22,7 | 48,1 | 3,42 |
| | 2% Na ₂ CO ₃ | 25,6 | 55,4 | 3,79 |
| | 3% Na ₂ CO ₃ | 27,2 | 57,6 | 4,08 |
| | 1% K ₂ CO ₃ | 21,0 | 42,6 | 3,07 |
| | 2% K ₂ CO ₃ | 23,9 | 50,2 | 3,59 |
| | 3% K ₂ CO ₃ | 28,8 | 58,1 | 4,14 |
| | 1% NaOH | 22,3 | 45,5 | 2,90 |
| | 2% NaOH | 25,0 | 52,4 | 3,62 |
| | 3% NaOH | 28,5 | 61,3 | 4,68 |
| | 1% KOH | 20,4 | 38,6 | 2,90 |
| | 2% KOH | 23,7 | 45,8 | 3,49 |
| | 3% KOH | 30,6 | 59,9 | 4,32 |

Fonte: Adaptado de (NANDA; DALAI; KOZINSKI, 2016)

Na razão biomassa/vapor (1:8) houve um aumento no rendimento dos gases de aproximadamente 18% comparado a razão biomassa/vapor (1:4), comprovando que o fluxo de vapor é outro fator que deve ser considerado para maior produção do gás. A temperatura elevada associada a uma maior razão biomassa/vapor incrementa o rendimento de gás, devido ao craqueamento dos compostos orgânicos presentes na biomassa.

Segundo os autores, o tempo de reação é outro fator que favorece a produção dos gases. A Figura 11 apresenta o rendimento dos gases para diferentes razões biomassa/vapor e diferentes tempos de reação (15, 30 e 45 minutos).

Figura 11: Efeito do tempo de reação no rendimento de gás para diferentes razões biomassa/vapor (a) 1: 4 e (b) 1: 8 (gaseificação conduzida na temperatura de 650 °C)



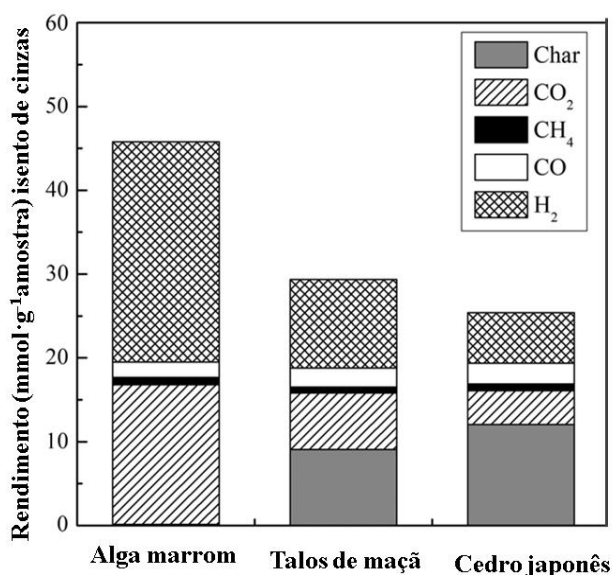
Fonte: Adaptado de (NANDA; DALAI; KOZINSKI, 2016)

O uso do catalisador KOH (3%) maximizou o rendimento de hidrogênio (8,91 mol·kg⁻¹ biomassa) e o rendimento total de gás (30,6 mol·kg⁻¹ biomassa). O catalisador NaOH provocou uma maior conversão de carbono, bem como maior eficiência de gaseificação (61,3%) e maior poder calorífico inferior dos gases (4,68 MJ·m⁻³). O rendimento de H₂ foi de 6,68 mol/kg_{biomassa}, enquanto para os demais catalisadores K₂CO₃ e Na₂CO₃ os rendimentos de H₂ foram de 7,84 e 6,39 mol·kg_{biomassa}, respectivamente. Logo, o catalisador KOH apresentou melhor desempenho para incrementar o rendimento de H₂, enquanto o NaOH causou um aumento do rendimento de CH₄. Em todos os casos, o rendimento de CO diminuiu com o aumento da carga de catalisador, o que sugere seu consumo durante a reação de deslocamento gás-água (*water gas shift*) para produzir H₂ e CO₂. O rendimento do H₂ aumentou na seguinte ordem de catalisadores: Na₂CO₃ < NaOH < K₂CO₃ < KOH.

Alguns autores relatam que compostos alcalinos e alcalinos terrosos apresentam atividade auto-catalítica em processos de gaseificação (FERREIRA et al., 2017; KAEWPANHA et al., 2014; ZHAI et al., 2015, 2016).

Kaewpanha et al., (2014) investigaram a gaseificação e a co-gaseificação com vapor de água de três biomassas: algas marrom (*brown seaweed*), cedro japonês (*Japanese cedar*), talos da maçã (*apple branch*), e diferentes compostos alcalinos e alcalino-terrosos. A gaseificação foi conduzida em um reator de leito fixo, com parte do leito com zircônia, sob pressão atmosférica. Neste estudo foram investigados os efeitos da temperatura da reação, do tipo de biomassa e da quantidade de vapor sobre o rendimento de gás. Os resultados mostraram que os rendimentos mais elevados de gás (especialmente para H₂ e CO₂) foram obtidos para a gaseificação da alga marrom e nos ensaios de co-gaseificação quando a alga marrom esteve presente em maior quantidade. Segundo os autores o maior rendimento de gás está associado ao maior teor de cinzas (13,5% em massa) presente na biomassa, sugerindo que os compostos alcalinos e alcalinos terrosos possuem ação catalítica, especialmente o K e o Ca. Além disso, o rendimento de hidrogênio aumentou com o aumento da taxa de injeção de vapor de água, no entanto, o uso excessivo de vapor de água reduziu o rendimento de hidrogênio. A Figura 12 apresenta os rendimentos de char e gás provenientes da gaseificação catalítica das diferentes biomassas.

Figura 12: Rendimentos de char e gás provenientes da gaseificação catalítica das diferentes biomassas (700 °C/fluxo de vapor de 0,09 g·min⁻¹/ 2 horas de isoterma). Rendimentos estão expressos em base isenta de cinzas

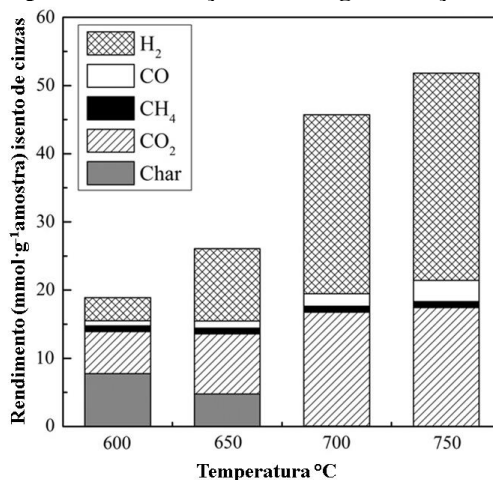


Fonte: Adaptado de (KAEWPANHA et al., 2014)

Na gaseificação a vapor de algas marrom não houve formação de biochar, ocorrendo o maior rendimento de gás, especialmente, H₂ e CO₂, comparado as demais biomassas (talos de maçã e cedro japonês). Foram observadas pequenas quantidades de CH₄, indicando a ocorrência da reação 14.

Ainda com o objetivo de investigar o efeito da temperatura de reação sobre a gaseificação a vapor da alga marrom, a temperatura do reator foi variada (600-750 °C), enquanto o fluxo do vapor permaneceu constante (0,09 g·min⁻¹). Os resultados são apresentados na Figura 13 (KAEWPANHA et al., 2014).

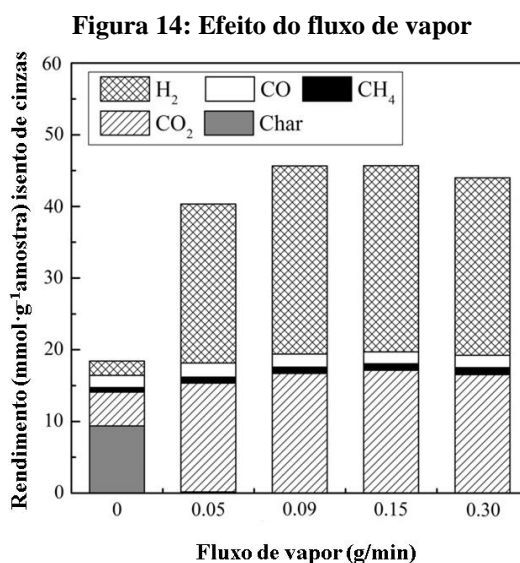
Figura 13: Efeito da temperatura de reação sobre a gaseificação a vapor de algas marrom



Fonte: Adaptado de (KAEWPANHA et al., 2014)

Verificou-se que o rendimento total de produção de gás aumentou fortemente com a temperatura, especialmente H_2 e CO_2 , e a produção do biochar apresentou uma tendência oposta. No entanto, quando a temperatura de gaseificação foi elevada para $700\text{ }^\circ\text{C}$, não foi observado nenhuma produção de biochar (KAEWPANHA et al., 2014). O efeito do fluxo de vapor é apresentado na

Figura 14, a produção de H_2 e CO_2 aumentou consideravelmente com o aumento do fluxo de vapor. De acordo com os autores, isto ocorreu devido a duas reações: a reforma a vapor do alcatrão e reação de deslocamento gás-água (*water gas shift*).



Fonte: Adaptado de (KAEWPANHA et al., 2014)

Brown; Liu; Norton, (2000) investigaram a atividade catalítica de elementos alcalinos na co-gaseificação de carvão e uma gramínea perene (*switch grass*) em atmosfera de CO_2 em uma balança termogravimétrica a $895\text{ }^\circ\text{C}$, com uma razão de mistura de carvão e biomassa de 1:9. Os autores relatam que a gramínea, especialmente as suas cinzas, contém grandes quantidades de potássio, exibindo uma excelente atividade catalítica em processos de gaseificação, apresentando resultados oito vezes maiores do que a gaseificação do carvão. Neste estudo foram determinados os parâmetros cinéticos da reação de gaseificação da gramínea perene, porém não foi relatada a concentração dos gases produzidos no processo.

3.2.2.2 Gaseificação não catalítica de biochar

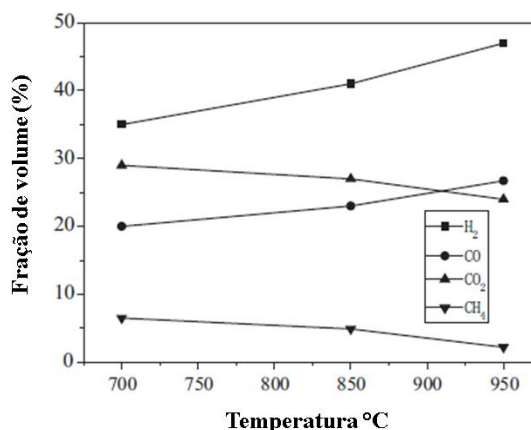
Alguns autores relatados a seguir têm investigado o mecanismo de gaseificação do biochar. Moilanen; Saviharju; Harju, (1993) verificaram que a gaseificação do biochar inicia pelo processo de difusão do agente de gaseificação na superfície das partículas e, em seguida, para o interior da partícula. Após a difusão ocorre adsorção seguida pela reação química.

Haykiri-acma; Yaman; Kucukbayrak, (2006) sugeriram que a gaseificação a vapor do biochar a alta temperatura favorece a produção de hidrogênio (H_2).

Metais alcalinos e alcalino terrosos presentes na biomassa têm atividade auto-catalítica especialmente sobre a gaseificação com vapor d'água para a produção de um gás rico em hidrogênio (KAEWPANHA et al., 2014). Desta forma, o biochar pode ser utilizado diretamente como um agente catalisador, dado processo diminui a formação de alcatrão e aumenta a produção do gás. Os catalisadores mais eficientes para a gaseificação do char são os metais do Grupo I, em particular lítio (Li) e potássio (K), embora outros metais atuem como catalisadores no processo de gaseificação. A formação de um complexo carbono/potássio ativo é frequentemente proposta na literatura. O cálcio é o outro metal que pode atuar como catalisador do processo de gaseificação, mas é muito menos eficaz e menos volátil que o potássio. Os metais alcalinos podem reagir com sílica de modo a formar silicatos, o que inibe a ação catalítica. Os metais de transição também podem participar como agentes catalisadores. O ferro acelera a gaseificação e o níquel impede a deposição do carbono, que ajuda no condicionamento de gás derivado da biomassa.

Estudos sobre a gaseificação de biochar têm sido reportados na literatura. Zhai et al., (2015) investigaram a gaseificação a vapor do biochar proveniente da casca de arroz em um forno tubular de leito em uma faixa entre 700-950 °C. O fluxo de vapor avaliado variou de 0 a 3,23 $g \cdot min^{-1}$. Neste estudo, as reações primárias que ocorreram são reações endotérmicas, e portanto, a temperatura da reação foi o principal fator na composição do gás. Nos ensaios que avaliaram a influência da temperatura, o fluxo de vapor foi de 2,64 $g \cdot min^{-1}$, e as reações ocorreram por 12 min. A Figura 15 apresenta a composição do gás nas diferentes temperaturas.

Figura 15: Composição do gás a diferentes temperaturas no processo de gaseificação a vapor do biochar proveniente da casca de arroz

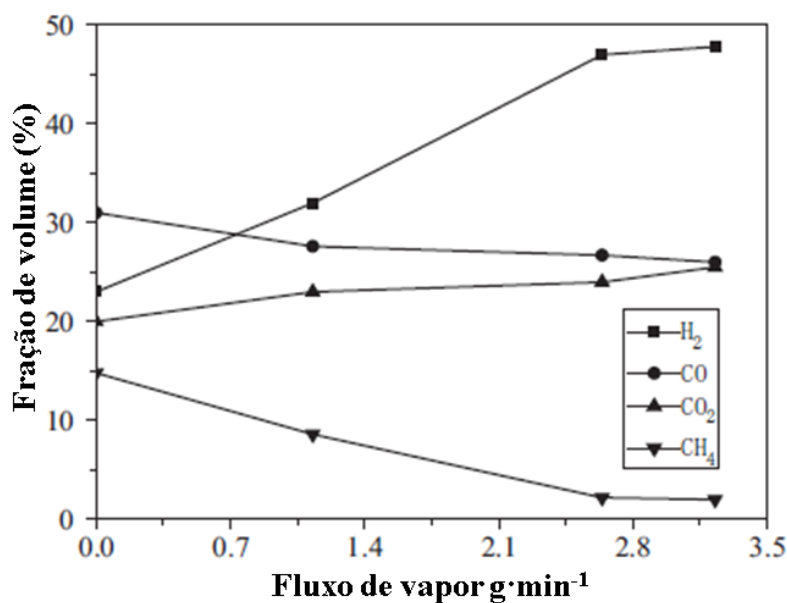


Fonte: (ZHAI et al., 2015)

Os resultados mostram que com o aumento da temperatura, as concentrações de H_2 e CO aumentam de 35,1% e 20,3% (700 °C) para 46,9% e 26,8% (950 °C), enquanto, ocorre uma redução nas concentrações de CO_2 e CH_4 de 29,6% para 23,8% e de 6,5% para 2,2%.

Outro fator relevante para elevar a produção de H_2 é o aumento do fluxo de vapor. Neste estudo os ensaios foram conduzidos na temperatura de 800 °C por 40 min de isoterma. A influência do fluxo de vapor sobre a concentração dos gases produzidos no processo de gaseificação é apresentada na Figura 16. A concentração de H_2 aumentou significativamente com o incremento do fluxo de vapor, enquanto a concentração de CO_2 aumentou de forma menos significativa com o incremento do fluxo de vapor. A concentração de CH_4 reduziu significativamente com o incremento do fluxo de vapor, enquanto a concentração de CO apresentou uma redução menos significativa.

Figura 16: Influência do fluxo de vapor no processo de gaseificação a vapor do biochar proveniente da casca de arroz



Fonte: Adaptado de (ZHAI et al., 2015)

Guizani et al., (2016) avaliaram a gaseificação do biochar (estrutura química, textura e concentração de metais) proveniente de resíduos de madeira. Os experimentos foram conduzidos com vapor de água e CO_2 como agentes de gaseificação em um reator termogravimétrico, com velocidade de gás de $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, com aproximadamente 130-150 mg de biochar. A maior conversão de carbono ocorreu na gaseificação com vapor d'água (20% H_2O+N_2) a temperatura de 900 °C. A concentração de H_2 no processo de gaseificação com vapor d'água foi superior a gaseificação com CO_2 ($2 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $1 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente).

As principais diferenças dos processos de gaseificação com H_2O e CO_2 são sumarizadas na Tabela 10.

Tabela 10: Diferenças entre os processos de gaseificação com H₂O e CO₂

| | | Gaseificação com H ₂ O | Gaseificação com CO ₂ |
|---|--|---|---|
| Grupos funcionais do material remanescente da gaseificação. | | Menos éteres, anidridos e fenóis desde as fases iniciais de gaseificação | |
| | | Diferença na posição das bandas comparado as bandas da gaseificação com CO ₂ | Char menos hidrogenado |
| Textura | | Desenvolvimento maior de área superficial e superfície menos danificada | Baixa área superficial e superfície de char mais danificada |
| | | Desenvolvimento de mesoporosidade e microporosidade | Maior desenvolvimento de microporos |
| | | Pequena distribuição de microporos | Larga distribuição de microporos |
| Metais | | Maior retenção de metais alcalinos e alcalinos terrosos | Menor retenção de metais alcalinos e alcalinos terrosos |
| | | Elevada retenção de Si e Al | Baixa retenção de Si e Al |

Fonte: Adaptado de (GUIZANI et al., 2016)

Lopez et al., (2016) avaliaram a gaseificação com vapor d'água do biochar proveniente da madeira de pinho em um reator de leito cônico de jorro, em diferentes temperaturas entre 800 °C e 900 °C, pressão parcial de vapor de água (0,2 a 1 atm) e diferentes tamanhos de partícula. Neste estudo foi investigada a cinética da reação a partir de quatro modelos cinéticos. No entanto, as concentrações dos gases não foram reportadas.

Sattar et al., (2014) investigaram a gaseificação com vapor d'água de 4 tipos biochar, provenientes da pirólise intermediária das seguintes biomassas: madeira, lodo de esgoto, colza e miscanthus. A gaseificação ocorreu em um reator tubular de quartzo com massa inicial de 3g de biochar. Nesse trabalho os autores estudaram o comportamento dinâmico do processo e efeitos da temperatura, do fluxo de vapor e do tamanho de partícula. Os gases produzidos no processo foram coletados em diferentes tempos (1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) e analisados posteriormente.

A Tabela 11 apresenta a caracterização dos diferentes tipos de biochar utilizados para o processo de gaseificação com vapor d'água.

Tabela 11: Caracterização dos diferentes tipos de biochar

| | Madeira | Colza | Lodo de esgoto | Miscanthus |
|--|---------|-------|----------------|------------|
| Análise elementar (g·kg⁻¹) | | | | |
| C | 716,0 | 603,0 | 30,0 | 622,0 |
| H | 46,2 | 40,0 | 41,9 | 43,7 |
| N | 5,4 | 42,0 | 18,3 | 8,0 |
| S | 2,2 | 1,0 | 8,8 | 2,8 |
| Ao | 203,8 | 272,0 | 276,0 | 220,5 |
| Metais e não-metais (g·kg⁻¹) | | | | |
| Ca | 10,7 | 81,9 | 125,0 | 62,4 |
| K | 7,7 | 92,8 | 11,3 | 42,4 |
| Fe | 30,8 | 8,7 | 75,6 | 33,4 |
| Si | N.A | N.A | 80,7 | 31,8 |
| P | N.A | 53,6 | 50,2 | 4,1 |
| Al | N.A | N.A | 44,0 | N.A |
| Matéria volátil (g.kg ⁻¹) | 612,0 | 215,0 | 216,0 | 309,0 |
| Cinzas (g.kg ⁻¹) | 26,4 | 42,0 | 355,0 | 103,0 |
| Poder calorífico superior (MJ/kg) | 28,8 | 24,0 | 11,0 | 24,7 |

^a Obtido por diferença, N.A (não avaliado)

Fonte: Adaptado de (SATTAR et al., 2014a)

Segundo os autores os metais alcalinos e alcalino terrosos presentes na biomassa têm melhorado a reatividade do biochar, destacando-se pela seguinte ordem: K > Na > Ca.

A Tabela 12 apresenta os principais resultados obtidos neste estudo.

Tabela 12: Principais resultados da gaseificação dos diferentes biochars

| Biomassa | Temperatura (°C) | Rendimento de gás (m ³ ·kg ⁻¹) | Poder calorífico superior do gás (MJ·m ⁻³) | Razão H ₂ /CO |
|--------------------|------------------|---|--|--------------------------|
| Peletes de madeira | 650 | 0,57 | 27,6 | 1,98 |
| | 750 | 1,13 | 16,2 | 5,36 |
| | 850 | 2,00 | 13,8 | 3,47 |
| Colza | 650 | 0,71 | 13,6 | 5,1 |
| | 750 | 1,60 | 10,1 | 5,5 |
| | 850 | 2,23 | 10,5 | 2,8 |
| Lodo de esgoto | 650 | 0,36 | 13,4 | 2,86 |
| | 750 | 0,78 | 11,7 | 5,57 |
| | 850 | 1,05 | 11,1 | 3,72 |
| Miscanthus | 650 | 0,67 | 11,7 | 3,22 |
| | 750 | 1,38 | 12,1 | 4,23 |
| | 850 | 2,31 | 10,4 | 3,26 |

Fonte: Adaptado (SATTAR et al., 2014a)

Os resultados reportados pelos autores mostram que o aumento do fluxo de vapor e da temperatura aumenta significativamente o rendimento de gás e a conversão de carbono, mas a concentração de hidrogênio diminui nas temperaturas mais elevadas, enquanto o

tamanho de partícula tem pouco efeito sobre a composição do gás. A maior concentração de hidrogênio foi 58,7% (v/v), obtida a 750 °C a partir do biochar de colza. O biochar proveniente da colza apresenta a maior concentração de potássio em sua composição.

4.3 Uso de biomassa no setor siderúrgico

Os processos de produção de ferro e aço estão entre os maiores emissores industriais de CO₂, emitindo cerca 7% do total de gases do efeito estufa. Em média, 1,9 toneladas de CO₂ são emitidas para cada tonelada de aço produzido (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018).

A etapa de redução do minério de ferro na siderurgia é a maior causadora das emissões de CO₂ para a atmosfera, sendo o alto-forno, a coqueria e a planta de sinterização responsáveis por aproximadamente 70% destas emissões. Nestas três etapas ocorre a maior entrada de combustíveis fósseis da siderurgia. Diminuir a quantidade destes combustíveis na produção de ferro-gusa se torna uma medida chave para redução das emissões de CO₂ na produção de aço (ARIYAMA; SATO, 2006).

Segundo Ariyama e Sato (2006), uma das formas para reduzir as emissões de CO₂ na siderurgia é a redução no consumo de agentes redutores. De acordo com Mandova et al., (2018a), as matérias-primas para produção de ferro e aço, como minério de ferro, calcário e carvão metalúrgico/coque são comercializados globalmente, de forma que a substituição parcial do carvão mineral por biomassa é interessante, especialmente, em países que tenham uma quantidade de biomassa suficiente, produzida nacionalmente, reduzindo assim, as emissões de gases gerados no transporte a granel de longa distância dos combustíveis fósseis. Börjesson; Gustavsson, (1996) estimaram que a aquisição de biomassa regional poderia diminuir em até 70% a emissão de CO₂ comparado a importação de carvão, podendo beneficiar a economia local, apoiando a agricultura local e possibilitando a indústria siderúrgica a oportunidade de controlar a sustentabilidade do fornecimento de biomassa. Ainda, a utilização de biomassa no setor siderúrgico poderia reduzir os problemas relacionados à flutuação dos preços dos combustíveis fósseis, bem como superar as preocupações relacionadas à segurança e diversidade de combustíveis.

A indústria siderúrgica iniciou-se no Brasil no século 19 e até quase meados do Século 20, o carvão vegetal foi a exclusiva fonte termo redutora de seus altos-fornos. Somente com o advento da operação das usinas siderúrgicas de grande porte, como, a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), 1946, Cosipa e Usiminas (anos 60), Açominas e Tubarão (anos 80), passou-se a utilizar o coque, produzido, principalmente, a partir do carvão mineral

importado, para atender as exigências tecnológicas, em função da escala dos novos altos-fornos (CGEE, 2015).

Devido a fatores como a ampliação do mercado de exportação de ferro-gusa, incentivos governamentais para reflorestamento sustentável e expressivo aumento de custos de importação do coque e do carvão mineral, nas últimas décadas, a participação do carvão vegetal na produção do ferro-gusa no Brasil flutuou entre 25% e 35%. Isto representou uma média de consumo em torno de 6,9 milhões de toneladas de carvão vegetal por ano na última década, para uma média de 9,5 milhões de toneladas de ferro-gusa produzido, ou seja, um consumo específico médio de 740 quilogramas de carvão vegetal por tonelada de ferro-gusa (kg cv/t.gusa) (CGEE, 2015).

A siderurgia brasileira é a única no mundo a conservar um uso significativo do carvão vegetal como agente termo redutor. No decênio de 2003 a 2012, a indústria siderúrgica brasileira produziu, em média anual, 32,5 milhões de toneladas de ferro-gusa, sendo 9,5 milhões de toneladas obtidos por intermédio do carvão vegetal como insumo termo redutor do minério de ferro em seus altos-fornos. Isto significou uma participação de quase 1/3 (29%) sobre o total de produção de ferro-gusa no período (CGEE, 2015).

O Brasil tem grande potencial para produção de carvão vegetal, por ser um país tropical e com grande área que pode ser utilizada para o plantio de florestas energéticas. Diferentes espécies de eucalipto proporcionam as características mais adequadas para obtenção de um carvão vegetal de qualidade para a siderurgia. No entanto, outros tipos de biomassa têm sido estudados para produção de carvão vegetal e uso na siderurgia, como capim-elefante (França et al., 2012) e coco de babaçu (Emmerich; Luengo, 1996).

Além da produção de ferro-primário em pequenos altos-fornos a carvão vegetal, a utilização de biomassa tem sido estudada (em laboratórios) de outras formas na siderurgia, como, adição de biomassa (eucalipto e oliveiras) em misturas para coqueificação. Os resultados mostraram que o coque gerado é mais reativo e a temperatura limiar é mais baixa durante a reação de Boudouard (DIEZ; BORREGO, 2013). Matsumura et al., (2008) conseguiram adicionar 1,5% de biomassas lenhosas na mistura para coqueificação sem prejudicar a resistência do coque. Castro-Díaz et al., (2011) adicionaram miscanthus torrefeito em misturas para coqueificação, identificando que até 5% de adição não prejudicou a fluidez da mistura, podendo ser usado como aditivo alternativo. Chean et al., (2011) e Kawaguchi; Hara, (2013) avaliaram o uso de biomassas na sinterização e Nascimento; Mourão; Capocchi, (1998) em pelotas autorredutoras.

O gás redutor com alta concentração de H_2 e CO , assim como carvão e bio-óleo (incluindo alcatrão), gerado a partir de conversões termoquímicas e bioquímicas da biomassa, poderiam ser aplicado diretamente como combustível ou agente redutor no alto-forno (ROZHAN et al., 2012a, 2012b). Além disso, algumas novas tecnologias siderúrgicas que utilizam biomassa estão em desenvolvimento, como a tecnologia de geração combinada para co-produção de ferro e gás de elevado poder calorífico (CO ou H_2) (UEKI et al., 2013).

A biomassa poderia ser injetada no alto-forno em três formas, ou seja, biochar, bio-óleo e gás redutor derivado da biomassa (WEIA et al., 2017). Para a economia, operabilidade e outras razões, muitos estudos são principalmente sobre injeção de carvão vegetal em altos-fornos (CAROLINE et al., 2016; MACHADO et al., 2010). O carvão vegetal não é adequado para substituir o coque diretamente em um alto-forno devido à sua resistência insuficiente em comparação com o coque. No entanto, no Brasil existem altos-fornos a carvão vegetal que são bem menores que os a coque, mas, seus desenvolvimentos têm sido lentos em relação àqueles alcançados pelo alto-forno a coque. Entretanto, os altos-fornos a carvão vegetal brasileiros possuem uma engenharia plenamente dominada, que tem sido exportada (CGEE- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Como visto, a biomassa poderia substituir parcialmente os combustíveis fósseis no estágio de fabricação de coque (Flores et al., 2016; Matsumura et al., 2008), no processo de sinterização (Cheng et al., 2016) ou diretamente no alto-forno (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010). As características variadas dos diferentes tipos biomassa, bem como as diversas tecnologias de atualização, fornecem múltiplas possibilidades, mas também restrições complexas para sua utilização dentro do processo de fabricação de ferro (SUOPAJÄRVI; PONGRÁCZ; FABRITIUS, 2013).

4.3.1 Aplicações do gás de redutor na produção de ferro primário

Atualmente a produção mundial de ferro primário através do alto-forno a coque é responsável por 94% de sua produção (Guo et al., 2016), seguido por redução direta 5 a 6% e alto-forno a carvão vegetal (1%) (CGEE- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Como abordado no item 3.3, a siderurgia é umas das grandes responsáveis pelas emissões de gases do efeito estufa no setor industrial, pois a maioria dos processos de produção de ferro líquido está baseada no uso de agentes redutores, ricos em carbono, proveniente de combustíveis fósseis. Na produção de ferro via alto-forno o coque metalúrgico ou carvão mineral é utilizado como agente de redução em diferentes processos.

Contudo, com o aumento de exigências ambientais, especialmente em relação as emissões de CO₂ as tecnologias de fabricação do ferro primário vem sendo melhoradas (CHEN; HSU; DU, 2015).

A União Europeia lançou o programa ULCOS (*Ultra-Low Carbon Dioxide Steelmaking*) para mitigar emissões antropogênicas de CO₂ da indústria do ferro e do aço. O programa é um consórcio de 48 empresas e organizações de 15 países Europeus, com o objetivo de reduzir drasticamente as emissões de CO₂ na indústria siderúrgica (CHEN; HSU; DU, 2015).

As quatro soluções mais promissoras desenvolvidas pelo programa foram: (ULCOS-BF), (Hisarna), (ULCORED) e eletrolise (ULCOWIN).

Os processos ULCOS-BF e Hisarna são baseados no conceito de carvão, mas também podem utilizar a biomassa como agente redutor, enquanto o processo ULCORED é uma das rotas de redução do minério de ferro defendida pelo programa ULCOS, baseada na redução a partir do gás natural ou H₂ como gases redutores.

Outro programa desenvolvido é o COURSE 50 (*CO₂ Ultimate Reduction in Steelmaking process by innovative technology for cool Earth 50*), que visa o desenvolvimento de tecnologias para reduzir as emissões de CO₂ em cerca de 30% através da supressão das emissões de CO₂ via alto-forno, bem como a captura, separação e recuperação de CO₂ no alto-forno. Para atingir esta meta, as possíveis ações relacionadas com a utilização de H₂ incluem: (1) desenvolvimento de tecnologias para a redução de minério de ferro usando H₂ como um agente redutor, de modo a diminuir o consumo de coque no alto-forno (2) desenvolvimento de tecnologias para reforma do gás de coqueria, a fim de elevar o seu conteúdo em H₂, utilizando o calor residual não utilizado e (3) desenvolvimento de tecnologias para produzir coque com alta resistência e alta reatividade (CHEN; HSU; DU, 2015).

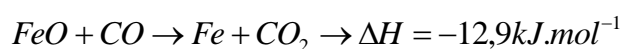
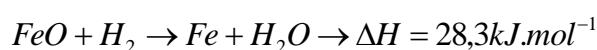
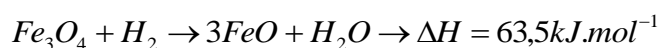
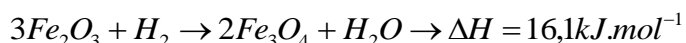
Dependendo do tipo de agente redutor, a produção de ferro primário (ferro – esponja ou ferro de redução direta – DRI) via processos de redução direta pode ser dividida em três categorias: redução a base de carvão, redução à base de gás (gás natural) e redutores líquidos (óleos). Em comparação com outros processos de redução, o forno *shaft* (forno de cuba, escala comercial) a base de gás (onde se pode utilizar o gás redutor) tem como vantagens as baixas emissões de CO₂ (CHEN; HSU; DU, 2015; GUO et al., 2016).

Cerca de 90% da produção de ferro-esponja (DRI) no mundo é proveniente de processos de redução direta a base de gás natural. A indústria global de redução direta tem crescido continuamente nos últimos anos, atingindo em 2018, 75,2 milhões de toneladas.

Os processos de redução direta a gás são uma alternativa ao tradicional alto-forno, devido ao uso do H₂ e CO como gases de redução, atualmente esses gases são obtidos a partir da reforma do gás natural (praticamente CH₄) com vapor d'água. As limitações de disponibilidade de carvão coqueificável, a possibilidade de aproveitamento de outros tipos de agentes redutores, o desejo de se trabalhar com flexibilidade e escalas reduzidas de produção são aspectos tecnológicos e econômicos que contribuíram para o desenvolvimento deste processo.

Os processos de redução direta a gás mais conhecidos são o HyL (Hayata y Lamina) do México e o Midrex do Canadá. Nos processos de redução direta a gás a temperatura, embora elevada, é inferior à temperatura de fusão do material. Ambos os processos de redução são baseados em forno cuba, onde a uma mistura de gases com elevada concentração de H₂ e CO fluem em contracorrente ao o minério de ferro (geralmente em pelotas), aquecendo-o e reduzindo a ferro (Ribeiro et al., 2015).

O gás rico em H₂ e CO produzido a partir da gaseificação do biochar poderia ser utilizado como agente redutor num processo de redução direta, bem como no alto-forno, substituindo parte do coque. As principais reações que ocorrem nestes processos a partir do gás produzido são (CHEN; HSU; DU, 2015):



Guo et al., (2016) utilizaram um gás rico em H₂ e CO proveniente da gaseificação de biomassa (*sawdust*) como agente redutor durante a produção do ferro primário em processo de redução direta. Segundo os autores, a utilização do gás para a redução do minério de ferro pode substituir a utilização de gás natural ou carvão como agentes redutores, diminuindo o consumo de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, neutralizando as emissões de CO₂. Os experimentos foram conduzidos utilizando dois reatores em série, sendo um reator de rosca transportadora para o processo de gaseificação a vapor da biomassa (800 °C) e um segundo

reator para redução do minério ferro. A temperatura de redução do minério de ferro foi avaliada no intervalo de 850 a 1050 °C, por aproximadamente 30 minutos de isoterma. Nitrogênio (N₂) foi utilizado como gás de arraste, e o fluxo de gás redutor foi de 7 cm³·s⁻¹. A concentração do gás obtido foi de 25,79% de CO, 45,15% de H₂, 11,38% de CH₄, 17,28% de CO₂ e 0,4% de hidrocarbonetos. Os resultados apresentaram uma significativa taxa de redução do minério de ferro de 88,1% a 850 °C atingindo 99,95% a 1050 °C.

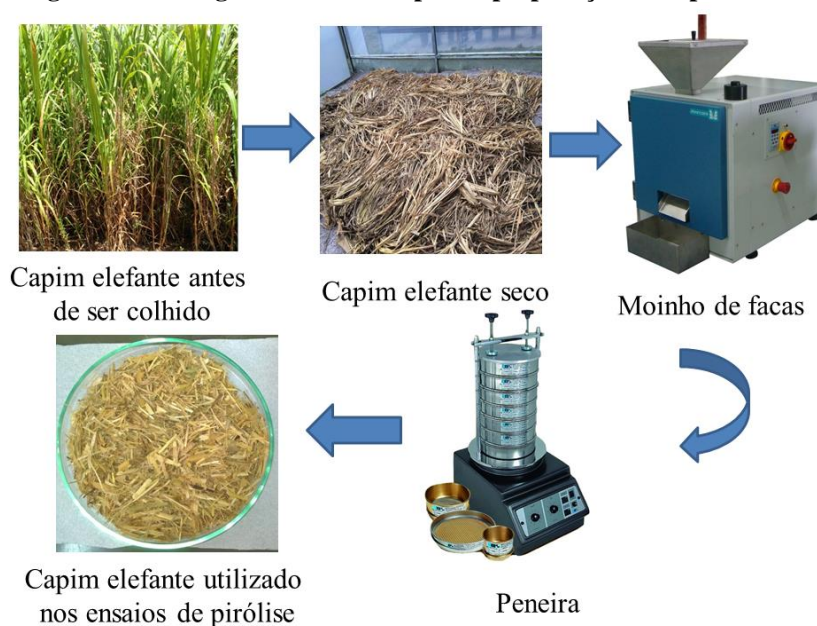
5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento da tese.

5.1 Capim elefante

O capim elefante (*Pennisetum Purpureum Schum*) utilizado no presente estudo foi plantado e colhido em Fazenda Souza, unidade rural da Universidade de Caxias do Sul-UCS, (coordenadas geográficas -28°81'44,13 -51°42'55,94). O capim elefante foi colhido em fevereiro de 2015, após 4 meses de crescimento e seco em estufa a temperatura ambiente. Na sequência a biomassa foi moída em um moinho de facas e peneirada para atingir tamanho médio de partícula de 19 mm (mesh/Tyler 3/4) e seca em estufa a 105 °C por 8h. A Figura 17 apresenta um fluxograma com as etapas de preparação da amostra de capim elefante utilizada nos experimentos de pirólise.

Figura 17: Fluxograma com as etapas de preparação do capim elefante



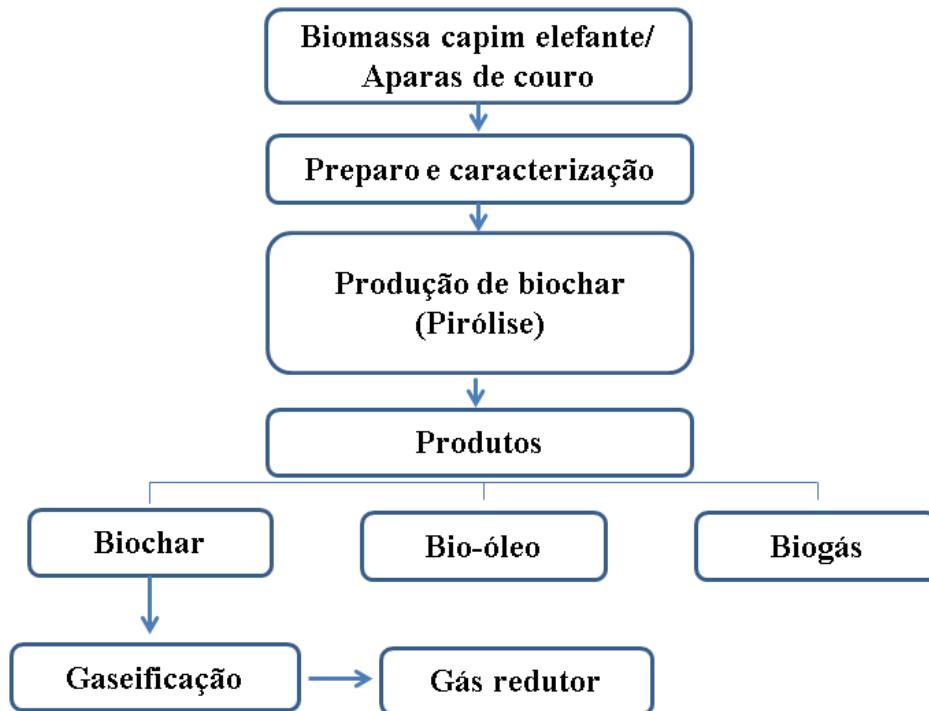
5.2 Aparas de couro

A biomassa aparas de couro utilizada no presente estudo foi gerada no processo de rebaixamento de peles curtidas ao cromo. As aparas de couro foram fornecidas pela empresa Peles Pampa, localizada na cidade de Portão, RS (coordenadas geográficas -29°68'06,77 - 51°20'15,18). A amostra inicialmente foi seca em estufa a 105 °C até massa constante para posterior utilização nos experimentos de pirólise.

5.3 Métodos

A Figura 18 apresenta um fluxograma geral das etapas utilizadas para a produção de gás redutor.

Figura 18: Fluxograma geral das etapas aplicadas para a produção do gás redutor



A seguir, os itens, do fluxograma serão abordados.

5.3.1 Análise térmica

A análise térmica (TGA / DTG) foi conduzida em uma termobalança Shimadzu (modelo TG-50) sob atmosfera inerte (N_2) com fluxo de 50 mL min^{-1} , a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise foi realizada no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul, com amostras de diâmetro inferior a $0,25 \text{ mm}$ (mesh/Tyler 60) e massa inicial de aproximadamente 10 mg .

5.3.2 Análise imediata

A análise imediata abrange a determinação de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo (determinado por diferença). As análises foram conduzidas no LEBIO, com amostras de diâmetro inferior a $0,25 \text{ mm}$ (mesh/Tyler 60), utilizando-se um forno mufla e

uma estufa, de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM D 1762. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A determinação do teor de cinzas foi feita por meio de uma balança Shimadzu (modelo TG-50). A análise foi realizada com atmosfera de ar sintético, amostras com diâmetro inferior a 0,9 mm e massa inicial de aproximadamente 10 mg. O cadinho utilizado foi de alumina. A rampa de aquecimento foi conduzida da temperatura ambiente até 500 °C (taxa estimada de 8,33 °C·min⁻¹) e da temperatura de 500 °C até 950 °C (taxa estimada de 7,92 °C·min⁻¹). As referidas taxas de aquecimento foram utilizadas com o objetivo de atender as recomendações da norma ASTM E1131-E1186 (em 1h a temperatura deve atingir 500 °C e em 2 h a temperatura deverá ser de 950 °C). Finalmente as amostras foram deixadas nessa temperatura por mais 2 h.

5. 3.3 Análise elementar

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), localizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), de acordo com as seguintes normas técnicas: ASTM D5373/02 (carbono, hidrogênio e nitrogênio) e ASTM D4239-14e2 (enxofre), utilizando analisador Elementar, modelo Vario Macro.

5. 3.4 Poder calorífico superior

Esta análise baseia-se na avaliação do calor produzido pela combustão completa do material a volume constante. A análise foi realizada no LEBIO segundo o método ASTM D5865-13, através de uma bomba calorimétrica isoperibol.

5. 3.5 Análise de metais e não metais

A determinação dos metais e não metais, foi realizada no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo – LQFS da Universidade de Caxias do Sul. As amostras inicialmente foram secas a 65 °C por 48 horas, moídas através de moinho de facas e classificadas quanto a sua granulometria (<2,0 mm- Mesh/Tyler 10). Utilizou-se 0,5 g de amostra para as análises. O material foi desmineralizado por meio de digestão nítrico-perclórica, descrita por (TEDESCO, et al., 1995).

O sódio e o potássio foram determinados por espectroscopia de chama (AAS). Cálcio, magnésio, cobre, zinco e ferro foram determinados por espectroscopia de absorção

atômica. Enxofre foi determinado por turbidimetria com bário e o teor de fósforo foi determinado por colorimetria com metavanadato. As análises foram realizadas de acordo com as metodologias descritas por Malavolta et al., (2009).

5.3.6 Determinação da composição química (celulose/hemicelulose/lignina)

A determinação do teor de lignina no capim elefante foi obtida de acordo com Tappi padrão T-222 om-02, enquanto o teor de hemicelulose foi determinado pela diferença entre a fibra em detergente neutro insolúvel (FDN) e a fibra insolúvel em detergente ácido (FDA), descritos por Van Soest e Wine, (1968). O teor de celulose foi calculado pela diferença entre a FDA e o teor de lignina. A análise foi conduzida no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo – LQFS da Universidade de Caxias o Sul.

5.3.7 Análise de área superficial

A área superficial foi determinada segundo as isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Langmuir em um analisador de área superficial e tamanho de poro, Nova 1200e da Quantachrome Instruments por adsorção de N₂ a 77 K. O raio médio, distribuição e volume dos poros foram determinados a partir do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) e método da teoria funcional da densidade (DFT), onde, o volume total de poros foi determinado a partir do percentual de N₂ adsorvido a $P/P^0=0,99$. O método *t-plot* foi utilizado para estimar o volume de microporos e o volume de mesoporos foi determinado por diferença entre o volume de poros total e o volume de microporos. As amostras inicialmente foram degaseificadas sob vácuo a 350 °C durante um período de 20 h. Esse procedimento é realizado para remover a umidade e a matéria volátil presentes na amostra, que pode interferir nos resultados. As análises foram conduzidas no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias o Sul.

5.3.8 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A avaliação dos grupos funcionais das amostras foi determinada a partir da análise de FTIR foi realizada no equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, com um alcance de digitalização em 400-4000 cm⁻¹ no Laboratório de Polímeros – LAPOL da UCS.

5.3.9 Aromaticidade

A aromaticidade está associada a quantidade de C aromático presente no biochar. Modelos têm sido propostos para estimar a aromaticidade (f_a) de um biochar em função da sua composição elementar e da sua análise imediata. Brewer et al., (2011) reportaram uma correlação entre a aromaticidade de um biochar e seus respectivos teores de carbono fixo (CF) e matéria volátil (MV), de acordo com a equação (1):

$$f_a = 1,08 \left(\frac{CF}{CF + MV} \right) + 0,02 \quad (1)$$

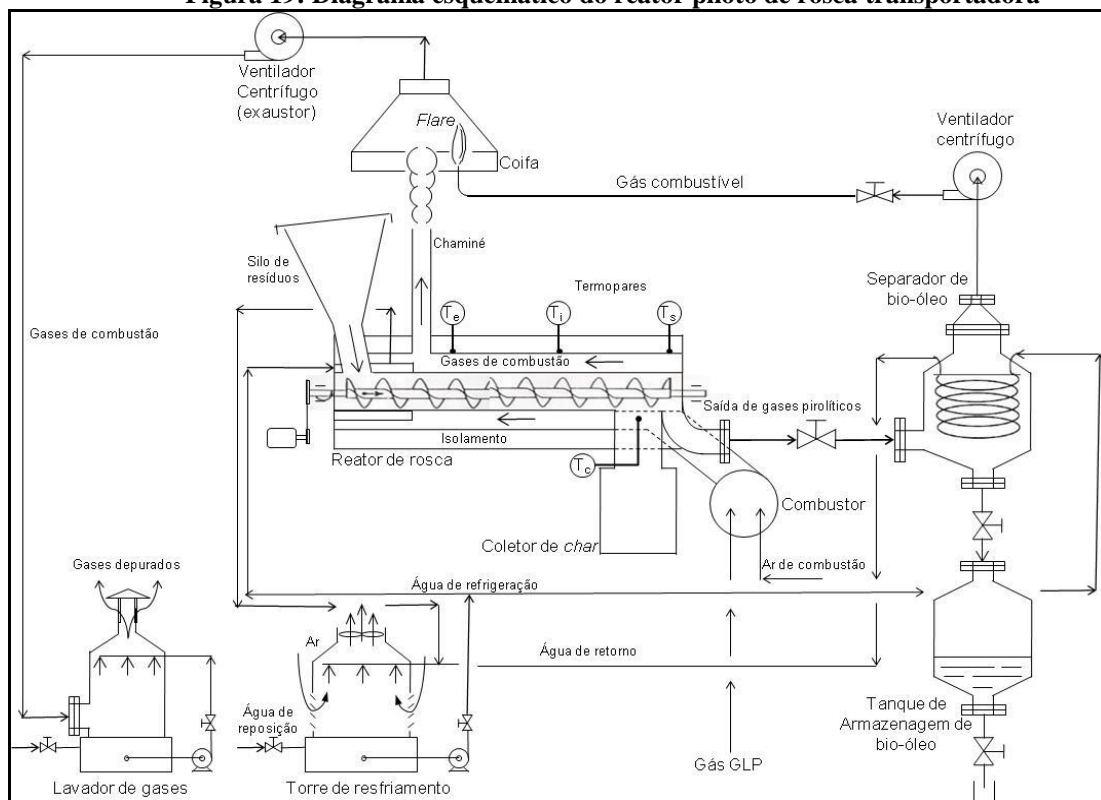
Wang; Camps-Arbestain; Hedley, (2013) avaliaram 3 modelos para estimar a aromaticidade (f_a) de um biochar. O modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais é baseado na análise elementar, sendo representado pela equação (2):

$$f_a = -0,3864(H/C)^2 - 0,0292(H/C) + 0,9929 \quad (2)$$

5.3.10 Ensaios de pirólise para produção do biochar

O processo de pirólise para a produção de biochar (artigo 1 e artigo 3) foi realizado em um reator piloto de rosca transportadora (*screw reactor*) que opera no sistema de batelada, apresentado esquematicamente na Figura 19.

Figura 19: Diagrama esquemático do reator piloto de rosca transportadora



O reator é constituído basicamente em aço inoxidável AISI 316 e tem capacidade de ser alimentado com até 10 kg por batelada, podendo também ser adaptado para uma alimentação contínua. A rosca transportadora possui 2 m de comprimento, diâmetro de 195 mm e passo de 195 mm. O leito é aquecido pelos gases da combustão de GLP que escoam por uma camisa em torno da rosca transportadora e contracorrente ao material sendo pirolisado nessa rosca.

A temperatura no interior do reator é controlada por 4 termopares tipo K, localizados em diferentes regiões do reator (Te, termopar localizado na entrada do reator, Ti, termopar intermediário localizado no centro do reator, Ts, termopar de saída do reator e Tc Termopar acoplado próximo a rosca transportadora e coletor de char). Todos os termopares são controlados pelo *software* Elipse/Scada. O coletor de char apresenta um volume de 40 litros, localizado a 1,34 m do silo de alimentação, sendo vedado para que não haja a entrada de ar (oxigênio).

A rosca transportadora é acionada por um motor trifásico de 2,2 kW acoplado a um redutor de velocidade. A rotação de saída do redutor é de 14 rpm, podendo chegar a menos de 1 rpm, com o motor elétrico sendo acionado por um inversor de frequência da marca WEG, modelo CFW 10, que opera de 1 a 60 Hz. A operação a baixas frequências pode causar um aquecimento do motor, de forma que há um ventilador axial de 100 W instalado junto ao ventilador do motor elétrico. O combustor é da marca Ecoflan, modelo AZUR 30/GLP 2T, é alimentado com gás GLP, possui dois estágios de operação, possibilitando a regulagem da vazão de ar e de gás combustível em cada estágio. A operação do combustor também é comandada pelo software Elipse/Scada.

O separador de bio-óleo tem um volume de aproximadamente de 300 litros, possuindo externamente duas camisas de resfriamento e internamente um trocador de calor tubular, constituído de um tubo de aço inox 316L de diâmetro externo de 22 mm, diâmetro interno de 17 mm e comprimento de 22 m, com uma área de troca térmica de 1,35 m². Abaixo do separador de bio-óleo está instalado um reservatório para armazenagem de bio-óleo com volume de 300 litros. No interior do separador ocorre a condensação dos componentes de maior massa molecular (bio-óleo). Os gases não-condensáveis produzidos na pirólise são removidos por um ventilador centrífugo posicionado acima do separador de bio-óleo, sendo conduzidos por um tubo de alumínio até o *flare* instalado na base da coifa de exaustão.

Para evitar a degradação da biomassa no silo de alimentação, existe uma camisa que circula água entre o silo de alimentação e o leito do reator. A água que circula pelas camisas de resfriamento do sistema e pelo trocador de calor do separador de bio-óleo é conduzida para

uma torre de resfriamento da marca Hidro Term, modelo HT-S 16 de capacidade em torno de 80 kW, possuindo uma bomba de 1,5 kW, um ventilador axial de 1,1 kW e um tanque de 450 litros. A água ao passar pela torre de resfriamento retorna às cintas de resfriamento do reator e ao trocador de calor interno do separador de bio-óleo.

A reação de pirólise é conduzida com pressão ligeiramente negativa determinada pelo ventilador centrífugo (exaustor) instalado no topo do separador de bio-óleo.

Além dos gases de combustão provenientes do combustor, os gases não condensáveis produzidos no processo de pirólise, também são conduzidos para a coifa, que podem ser queimados no *flare* do sistema ou serem conduzidos ao lavador de gases. Esse último faz parte do sistema de controle de emissões atmosféricas que possui dutos aspirados por um ventilador centrífugo acionado por um motor elétrico trifásico de 1,5 kW.

O reator de rosca transportadora (screw reactor) também é descrito detalhadamente em (FERREIRA et al., 2015a).

O rendimento dos produtos do processo de pirólise (R) foi obtido a partir da pesagem do biochar coletado no respectivo coletor do reator, bem como da pesagem do bio-óleo armazenado no tanque abaixo do separador de bio-óleo, sendo determinado de acordo com a Equação (3).

$$R(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

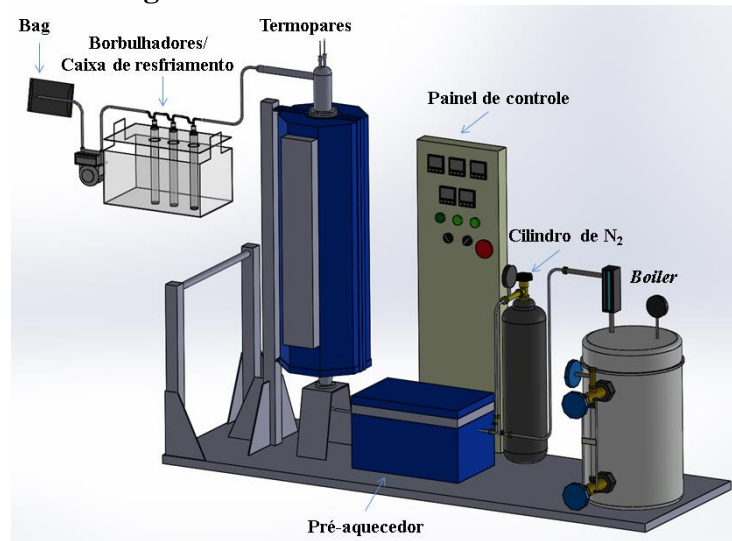
onde m_0 é a massa inicial de biomassa (g) e m é a massa do biochar ou bio-óleo obtida após a reação de pirólise (g). O rendimento dos gases não condensáveis foi determinado por diferença.

5.3.11 Ensaios de gaseificação não catalítica com vapor d'água do biochar

O processo de gaseificação dos biochars foi realizado num reator de leito fixo vertical da marca Sanchis (Figura 20 e Figura 21) com vapor d'água como agente gaseificante. O reator consiste de um tubo de aço inoxidável AISI 310 com 85 mm de diâmetro interno e 1,29 m de altura.

O aquecimento do reator foi realizado por meio de 4 resistências elétricas, sendo duas resistências para aquecer a zona inferior (5,6 kW) e duas resistências para aquecer a zona superior (5,6 kW). A temperatura do reator foi controlada por dois termopares do tipo K. O termopar que controla a zona superior possui 46 cm de altura, enquanto o termopar que controla a zona inferior possui 101 cm de altura.

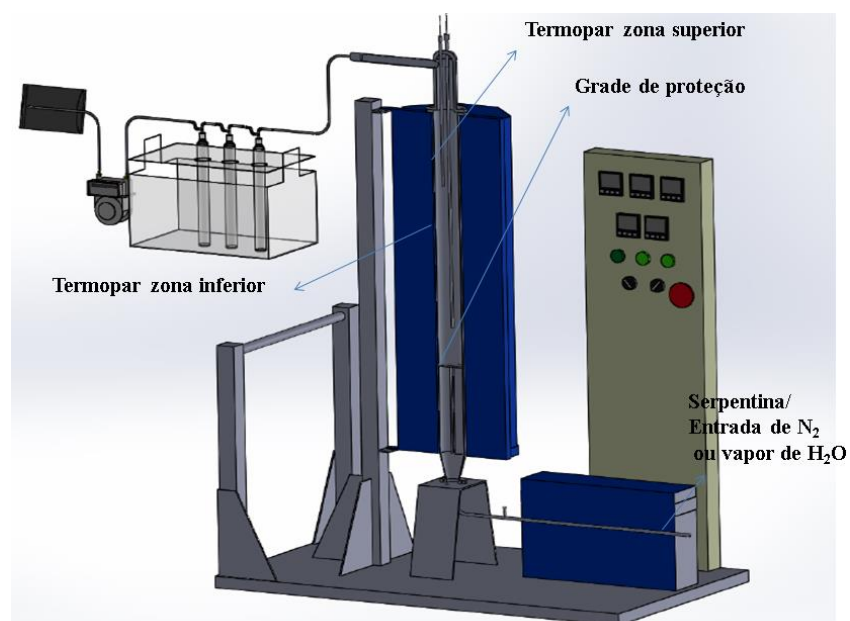
Figura 20: Reator tubular de leito fixo



Fonte: Autor

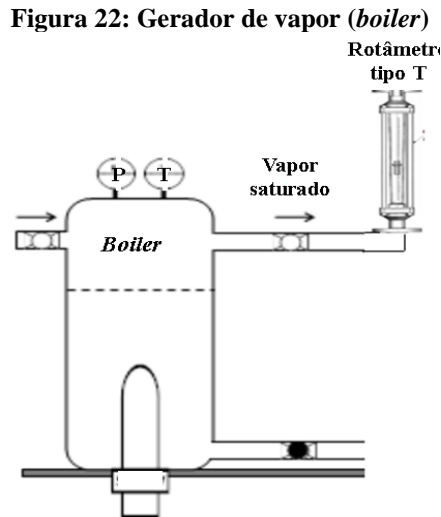
A temperatura nas duas zonas de aquecimento foi controlada através do painel de controle, onde também é possível especificar os parâmetros do ensaio (taxa de aquecimento, temperatura final, temperatura do pré-aquecedor e tempo de isoterma). No pré-aquecedor (2 kW) escoam o gás inerte (N₂) ou vapor de água através de uma serpentina posicionada em seu interior. Para os ensaios de gaseificação o pré-aquecedor será mantido na temperatura de 300 °C, garantindo assim, que o vapor de água se mantenha superaquecido antes de ser introduzido no reator.

Figura 21: Reator tubular de leito fixo (aberto)



Fonte: Autor

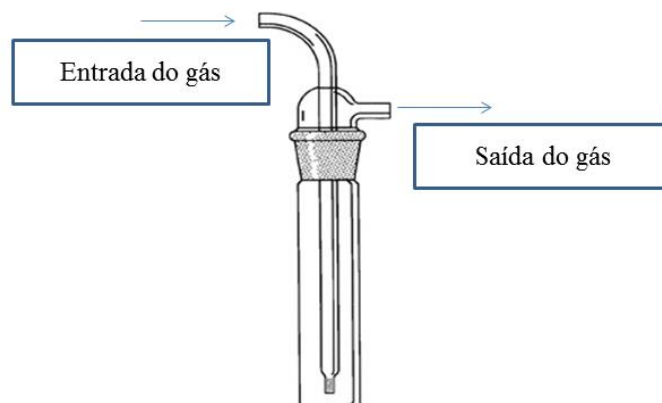
O vapor d'água foi produzido através de um gerador de vapor (*boiler*), conforme Figura 22, preenchido com água até 75% de seu volume útil máximo (15 L). A temperatura do gerador de vapor foi fixada em 165 °C visando produzir vapor saturado (pressão manométrica de cerca de 7 bar). O fluxo de vapor de água foi controlado através de um rotâmetro da marca OMEL tipo T.



Fonte: adaptado de TUZZIN, 2015

O gás redutor produzido na gaseificação do biochar foi conduzido a 3 borbulhadores posicionados a jusante do reator. O primeiro borbulhador permanece vazio, o segundo com 40 mL de álcool isopropílico e o terceiro também vazio. Os borbulhadores foram acondicionados em uma caixa com banho de gelo. O objetivo do banho foi manter os borbulhadores a baixa temperatura, de forma que ocorra a condensação do vapor d'água em excesso proveniente da reação de gaseificação do biochar. A Figura 23 apresenta um desenho esquemático de um borbulhador utilizado para a condensação.

Figura 23: Desenho esquemático de um borbulhador



O gás redutor gerado no processo de gaseificação passa por um medidor de gás do tipo diafragma (gasômetro) e na sequência é coletado em traps, para posterior análise cromatográfica.

Além da gaseificação não catalítica com vapor d'água dos biochars, no reator de leito fixo foi conduzida a pirólise a 900 °C da biomassa capim elefante, conforme apresentado no artigo 2 (capítulo 7).

Os gases não condensáveis produzidos durante os experimentos foram coletados em região isotérmica em diferentes tempos 0, 3, 6, 9, 15, 30, 45 e 60 min.

5.3.11.1 Análise cromatográfica do gás redutor

A quantificação dos gases (hidrogênio-H₂ / dióxido de carbono-CO₂ / metano-CH₄ / monóxido de carbono-CO) foi realizada em um cromatógrafo gasoso da marca Dani Master GC, utilizando um detector de condutividade térmica (TCD–Thermal Conductivity Detector 86/40) e uma coluna capilar Supelco CarboxenTM 1006 de 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 µm de espessura de filme.

Para quantificar CO₂, CH₄ e CO foi utilizado hélio (He) como gás de arraste, enquanto, H₂ foi quantificado com nitrogênio (N₂) como gás de arraste. O volume de gás de injetado no cromatógrafo é de 0,5 mL. Para ambas as análises a temperatura do injetor e do detector foi de 100 °C, o fluxo dos gases de arraste de 3 mL·min⁻¹, razão Split 1:20 e a temperatura do forno de 35 °C.

A análise de hidrocarbonetos (Etano / Propano / Propeno / Acetileno / Propadieno / n-Butano / Isobutano / Isobuteno) com maior massa molar foi realizada a partir de um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar da Agilent®.

5.3.11.2 Taxa de reação, rendimento do gás e conversão de carbono

A taxa de reação do gás gerado ao longo do processo de gaseificação foi determinada pela Equação (4), conforme relatado por (PAVIET; BALS; ANTONINI, 2008).

$$r_i = \frac{v \cdot r_{gas} \left(\frac{1000}{22.4} \right)}{m} \quad (4)$$

Onde r_i é a taxa de reação para o gás i ($\text{mmol gás} \cdot \text{min} \cdot \text{g biochar}^{-1}$), r_{gas} é a fração molar média do gás i em um dado intervalo de tempo, v é a vazão de gás em um dado intervalo de tempo ($\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$) e m é a massa de biochar (g). O rendimento do gás (η_i) é obtido pela Equação (5):

$$\eta_i = \sum r_i \Delta t \quad (5)$$

Onde (η_i) está em $\text{mmol.gas}_i \cdot \text{g biochar}^{-1}$ e Δt é um dado intervalo de tempo (min) entre as amostragens de gás não condensável.

A conversão do carbono (X) pode ser estimada a partir da liberação de CO e CO₂ durante o processo de gaseificação (LE; KOLACZKOWSKI, 2015). Tal abordagem é baseada na suposição de que todo o carbono presente no biochar produz somente dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO). Assim, a conversão (X) ao longo do processo de gaseificação foi estimada a partir da análise de cromatografia gasosa, de acordo com a Equação 6 (LOPEZ et al., 2016).

$$X = \frac{(n_{CO_x})_t}{(n_{CO_x})_{total}} \quad (6)$$

Onde $(n_{CO_x})_t$ e $(n_{CO_x})_{total}$ são os mols de CO e CO₂ liberados em um determinado intervalo de tempo Δt (Equação (7)) e uma vez que a gaseificação tenha sido completada (Equação 8), respectivamente.

$$(n_{CO_x})_t = \frac{(r_{CO} + r_{CO_2})Q}{22.4} \cdot \Delta t \quad (7)$$

onde r_{CO} e r_{CO_2} são as frações molares médias de CO e CO₂, e Q é a vazão de gás ($\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$) em um dado intervalo de tempo (Δt).

$$(n_{CO_x})_{total} = \frac{\sum_0^t (n_{CO_x})_t}{\frac{m_0 - m_f}{m_0 - m_{ash}}} \quad (8)$$

onde m_0 é a massa inicial do biochar, m_f é a massa final do biochar após a reação, m_{ash} é a massa de cinzas presentes no biochar e t é o tempo total do experimento.

A taxa de conversão de carbono (dX/dt) ao longo do processo de gaseificação também foi estimada a partir da análise de cromatografia gasosa de acordo com a Equação 9 (PAVIET; BALS; ANTONINI, 2008).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{12(n_{CO} + n_{CO_2})}{m_0 - m_{ash}} \quad (9)$$

Onde n_{CO} e n_{CO_2} são as taxas de fluxo molar ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) do CO e CO_2 , respectivamente. As equações 6 à 9 podem ser aplicadas em processos com produção desprezível de hidrocarbonetos (C_2+).

5.3.12 Modelos cinéticos

Três modelos foram utilizados para avaliar a cinética da gaseificação do biochar: modelo volumétrico (VM- *volumetric model*), o modelo de grãos (GM- *grain model*) e o modelo de poros aleatórios (RPM- *random pore model*). Tais modelos são apresentados nas Equações (10), (11) e (12), respectivamente, (FERMOSO et al., 2008; JAYARAMAN; GOKALP, 2015b).

$$-\ln(1 - X) = k_{VM}t \quad (10)$$

$$3\left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right) = k_{GM}t \quad (11)$$

$$\frac{2}{\psi}\left(\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} - 1\right) = k_{RPM}t \quad (12)$$

Onde k é a constante cinética, e ψ é um parâmetro relacionado à estrutura porosa da amostra não reagida. Tal parâmetro estrutural pode ser estimado quando a estrutura de porosidade inicial é conhecida (FERMOSO et al., 2009; OCHOA et al., 2001). Este parâmetro estrutural (ψ) também pode ser obtido a partir da conversão máxima (X_{\max}), para a qual a taxa máxima de reação é observada, de acordo com a seguinte equação:

$$\psi = \frac{2}{2\ln(1 - X_{\max}) + 1} \quad (13)$$

O poder calorífico inferior (LHV) dos gases não condensáveis foi calculado pela Equação (14) descrita por (HE et al., 2009a)

$$LHV\left(\frac{MJ}{Nm^3}\right) = \frac{[(CO \times 126,36) + (H_2 \times 107,98) + (CH_4 \times 358,18)]}{1000} \quad (14)$$

Onde, CO, H₂ e CH₄ são as porcentagens molares dos gases não condensáveis.

5.3.13 Caracterização do biochar e das cinzas remanescentes da gaseificação com vapor d'água das aparas de couro

A análise de cromo total e cromo VI foi conduzida segundo a norma ASTM D2807-93 e Método 3060a, respectivamente. As análises foram realizadas através do procedimento de digestão alcalina aplicado para extrair cromo hexavalente [Cr (VI)] de formas solúveis, adsorvidas e precipitadas de compostos de cromo.

A influência da reatividade da matéria mineral atuando como catalisadores no processo de gasificação com vapor d'água foi avaliada através da aplicação do índice catalítico (IC), dado pela equação (15), definida por (PACIONI et al., 2016), como a razão da soma das frações de elementos inorgânicos catalíticos (K, Ca, Mg, Na, Fe) com a soma das frações de elementos inorgânicos inibidores (Si, Al).

$$CI = \frac{K + Ca + Mg + Na + Fe}{Si + Al} \quad (15)$$

As cinzas remanescentes do processo de gaseificação com vapor d'água das aparas de couro foram caracterizadas através da análise de MEV-EDS, DRX, FRX e análise de área superficial.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), foi conduzida em um microscópio Shimadzu SSX-550, inicialmente, as cinzas, na forma de pó, foram polvilhadas na superfície de uma fita de carbono, na sequência as amostras foram revestidas por pulverização com ouro.

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada utilizando um suporte de amostra em um difratômetro Shimadzu (XDR-6000) com radiação CuK α monocromática ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), e equipamento foi operado a 40 kV e 30 mA. As intensidades de difração foram medidas na faixa de $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ em passos de $0,05^\circ$ por 2 s por etapa ($1,5^\circ \text{ min}^{-1}$). As análises de MEV-EDS e analyses de DRX foram realizadas na Universidade de Caxias do Sul (UCS), no Laboratório Central de Microscopia – LCMIC.

A análise quantitativa dos elementos maiores presentes nas cinzas foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), através de um espectrômetro de fluorescência de raios X

dispersivo de comprimento de onda Rigaku (RIX 3100), com um tubo de raios X Rh. A análise foi realizada no Laboratório de Análise Química de Rochas do Instituto de Geociências da UFRGS.

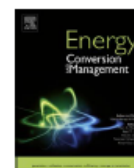
6 ARTIGO 1

Energy Conversion and Management 153 (2017) 163–174



Contents lists available at ScienceDirect

Energy Conversion and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enconman

Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor



Suelem Daiane Ferreira^a, Ivan Pedro Lazzarotto^b, Janaína Junges^a, Christian Manera^b,
Marcelo Godinho^{b,*}, Eduardo Osório^a

^a Mining Engineering, Metallurgical and Materials Post-Graduate Program, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

^b Postgraduate Program in Engineering Processes and Technologies, University of Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords

Steam gasification
Elephant grass
Biochar
Gasification kinetics

ABSTRACT

Steam gasification of biochar has emerged as a promising method for generating bioenergy. In this study was investigated the steam gasification of biochar derived from the elephant grass pyrolysis and evaluated regarding the influence of biochar properties on the steam gasification process. Firstly, elephant grass pyrolysis experiments were performed at 400, 500 and 600 °C in a screw reactor in order to obtain biochar. The biochars were characterized according to FTIR, surface area (BET), and alkali and alkaline earth metals. For biochar produced at 500 °C, steam gasification experiments were conducted at 800, 850, 900 and 950 °C in a fixed-bed reactor, while others biochars were subjected the steam gasification at 900 °C. The maximum reaction rate (dX/dt) of the biochar occurred during the reaction's initial time ($t < 3$ min), while at 950 °C the reaction rate rose again during the interval time 12–15 min. Likewise, the H₂ maximum reaction rate was observed during the interval between 0 and 3 min (≈ 4.6 mmolH₂/min-gbiochar). Results also show that as gasification temperature (800–950 °C) increased, H₂ yield significantly escalated (52.00–82.02 mmol-gbiochar⁻¹), the same was true for dry gas yield (1.54–2.67 N m³·kg⁻¹). In addition, the Arrhenius parameters and the reaction model of the steam gasification of biochar derived from elephant grass have been estimated from some kinetics models available in the literature (VM/GM/RPM).

1. Introduction

Non-renewable sources of energy have been responsible for more than 85% of the world's energy requirements. In their study, Sing et al. (2016), projected a scenario in which the world's annual energy consumption would increase from the current value of 500 to 1000–1500 Exa Joules per year until 2050 [1]. In recent years, renewable energy has received great attention due to high anthropogenic emissions of greenhouse gases to the atmosphere. Biofuels production from thermochemical conversion of biomass has been widely studied as an alternative to replace non-renewable energy sources.

Biomass is the only resource capable of producing chemical products and electricity among all the renewable alternatives. The use of biomass is increasing rapidly as a result of its versatility in feedstock and its applications. As an example, these applications can cover a wide variety, from direct combustion for heat and power generation to biofuel synthesis in order to obtain chemical products with high economic value [2,3]. However, despite biomass energy's many advantages, commercial scale is not yet fully developed. The biggest

challenges are found in supply chain management and conversion technologies [4].

According to Hlavsová et al. (2014), among the renewable energy resources such as biomass, energy crops are of particular interest. The projection indicates that by 2050 energy crops will have the potential to deliver about 200 to 400 Exa Joules/year at a competitive cost. Energy crops are preferred over other types of biomass for energy generation. This is due to their high productivity, low investment costs, low environmental maintenance, short period between planting and harvesting, and high energy values. Among energy crops, perennial grasses such as elephant grass possesses all, these aforementioned characteristics [5].

Elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) is a monocot C4 perennial grass of the Poaceae family, which is a promising source of renewable energy due to its fast growth (can be harvested up to four times a year), disease resistance, easy adaptability and can grow on different types of soils. Specifically in Brazil, this biomass production is about 30 tons per hectare and have the potential to produce up to 1.2 Gt of charcoal and 2 Gt of bio-oils per year [6]. In addition, biochar derived from elephant grass pyrolysis has some specific properties that recommend its use in gasification processes. Its high content of potassium is also of important mention.

Biomass can be converted by thermochemical and biochemical processes. Biomass conversion enables the production of alternative and versatile fuels/products such as bio-oil, biochar, bioethanol and syngas. In addition, thermochemical processes, such as gasification and pyrolysis, are considered the most promising solutions for biofuels production and energy supply [3].

Gasification is considered to be a key technology for large-scale biomass exploitation. Biomass gasification using steam as gasifying agent can produce a hydrogen-rich gas. Moreover, syngas (H_2+CO) with appreciable yield can be obtained from the process. Previous investigations have reported that the steam gasification of biochar is 2–3 times faster when compared to coal gasification [7,8]. The steam gasification processes of biochar have several advantages, such as volatile matter (bio-oil and tar) removal during the pyrolysis stage, it also does not require the use of catalysts in the gasification process, making it cheaper. Studies reported that the operating conditions are not complex and the obtained gas contains a high content of H_2 and CO [9–11].

Many types of reactors have been used for biochar production from biomass pyrolysis (fixed-bed/fluidized bed/conical spouted bed). However, few studies on biomass pyrolysis in screw reactors have been reported in the literature. Screw reactors, also known as auger reactor, have major strengths in design compactness and simplicity, little or no carrier

gas requirement, easy separation of bio-oil and biochar, and lower energy requirements. The simple operation of the screw reactor is also an advantage regarding farm scale utilization/application [12].

H₂ is considered a clean fuel because its combustion does not release CO₂. In addition H₂ can be easily and directly used in fuel cells, turbines for electricity generation, internal combustion engines as well as transport fuel. Besides these direct applications, H₂ can also be an intermediate fuel to produce gasoline, ethanol, methanol and a myriad of other chemicals products. Nowadays most H₂ used in industry is produced by steam reforming of natural gas or other hydrocarbons [13–15].

Many studies have been found in the literature regarding steam gasification of biochar derived from biomass. He et al. (2012), performed a study in a cyclone furnace on air-steam gasification of biochar produced through fast pyrolysis of ramie residues at 500 °C. Authors reported that higher equivalent ratio (ER) and optimum steam input led to higher dry gas yield, hydrogen yield, and carbon conversion efficiency. However, the hydrogen yield obtained in the referred work was very low (19.25 mmol·g⁻¹). Under the optimum experimental conditions (ER=0.36, S/C= 0.45), the tar-free gas yield reached was of 3.72 Nm³·kg⁻¹, and its LHV was of 4163 kJ·Nm⁻³ [9]. Zhai et al. (2015), investigated the characteristics of steam gasification of char from rice husk in a drop-tube furnace. Their results showed that temperature is the primary factor that influences the steam gasification reaction of rice husk char. Carbon conversion rate increases significantly (from 27.7% to 90.73%) with an increase in temperature from 700 to 950 °C. Moreover H₂ accounts for 46.9% (mol/mol) of the gas product at 950 °C [16]. Waheed et al. (2016), reported a H₂ yield of 100.97 mmol·g biochar⁻¹ for non-catalytic gasification of biochar from the sugarcane bagasse at 950 °C [7], while Yan et al. (2010), obtained a H₂ yield of 57.07 mmol·g biochar⁻¹ for the non-catalytic gasification of biochar from Pinus wood at 850 °C in a fixed-bed reactor. Both authors reported an increase in hydrogen volume fraction (29.54% to 52.41% on a dry basis) with increasing temperature (600 to 850 °C) as a result of further cracking at 850 °C. In the work of Yan et al. (2010), the highest dry gas yield was 2.44 Nm³·kg⁻¹, carbon conversion efficiency was 95.78%, and such results were obtained using a steam flow of 165 g·min⁻¹·kg⁻¹ biochar [17].

However, most studies have not focused on the reaction rate throughout the gasification process, and only few studies have addressed the reaction rate throughout the steam gasification of biochar [18–20]. A detailed knowledge on the gasification reaction behavior is paramount for process design and economic analysis on a commercial scale.

Furthermore, one of the key challenges for commercial large-scale application of biochar in steam gasification processes is the application of other pyrolysis products, especially bio-oil. Perondi et al. (2017), investigated the reaction rate of steam gasification of biochar derived from poultry litter in a fixed-bed tubular reactor at different temperatures (800, 850 and 900 °C). According to the authors, the maximum hydrogen reaction rates were observed around the first 15 minutes of the reaction. Furthermore, authors reported a change in the maximum reaction rate towards lower reaction times with increased temperature [21].

In the available literature, there are no reported studies on reaction rates of steam gasification of biochar from elephant grass. Taking into account the advantages of elephant grass as a source of renewable energy (rapid growth, uncomplicated planting, low cost of planting and maintenance), the main objective of this study, and its innovative aspect, is to evaluate the reaction rate behavior and the influence of biochar properties from elephant grass throughout the steam gasification, with the intention of providing experimental data that may, in the future, assist in the design of industrial scale gasifier and its economic analysis. In addition, the present study also looks to the other products generated in the elephant grass pyrolysis process, in order to contribute to the gasification process scaling-up.

2 Materials and methods

2.1 Feedstock and characterization

Elephant grass used for biochar production was planted in a rural unit of Caxias do Sul University (geographic coordinates -28°81'44.13 -51°42'55.94). The biomass was grown for four months. It was milled in a knife mill to obtain particle size of 19 mm and dried in an oven at 105 °C for 8 hours.

Biochar was produced using intermediate pyrolysis. It was carried out with approximately 1 kg of sample in a screw reactor at 400, 500 and 600 °C. Experiments at 500 °C were performed in triplicate. The rotary speed was 0.169 rpm, resulting in a solids residence time of approximately 33 minutes. A complete description of the reactor was given elsewhere [22]. Biochar and bio-oil yields (Y) were determined in accordance to Equation (1).

$$Y(\%) = \frac{w}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

where w_0 is initial mass of elephant grass fed into the reactor (g) and w is mass of biochar or bio-oil obtained after pyrolysis reaction (g). Non-condensable gas yield was calculated by difference.

The ultimate analysis and proximate analysis of biomass and biochars were carried out according to ASTM D5373/02 and ASTM 1762, respectively. The aromaticity (f_a) is associated with the amount of aromatic C present in the biochar. Models have been proposed to estimate the biochar aromaticity according to its elemental composition and its immediate analysis. BREWER et al., (2011), reported a correlation between biochar aromaticity and its respective contents of fixed carbon (FC) and volatile matter (VM), according to Equation (2) [23].

$$f_a = 1.08 \left(\frac{FC}{FC + VM} \right) + 0.02 \quad (2)$$

Wang; Camps-arbestain; and Hedley (2013), evaluated 3 models to estimate the biochar aromaticity (f_a). The model that presented the best fit to the experimental data is based on ultimate analysis, being represented by Equation (3) [24]:

$$f_a = -0.3864(H/C)^2 - 0.0292(H/C) + 0.9929 \quad (3)$$

Biomass (elephant grass) and their respective biochars characterization are presented in Table 1.

Elephant grass thermal analysis (TGA/DTG) was carried out in a Shimadzu thermobalance (TG-50 model) under inert atmosphere (N_2) with a flow rate of $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and sample mass of 10 mg. Analysis was performed at $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate, in ambient temperature (approximately $20 \text{ }^\circ\text{C}$) up to $900 \text{ }^\circ\text{C}$. The alkali and alkaline earth metals content (AAEMs) were determined in triplicate accordingly. The sample digestion was carried out according to the United States Environmental Protection Agency (US-EPA) 3050B standard method. The AAEMs concentration in the digested solution was determined following the Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW) 3111B. Attenuated total reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy analysis was performed for elephant grass and biochar on a Nicolet instrument, Thermo Scientific IS10 model, with a scanning range between 400 and 4000 cm^{-1} . The surface area, micropore surface area and pore volume were estimated by N_2 adsorption using Quantachrome Instruments (Nova 1200e) at 77 K .

Table 1 - Analysis biomass (elephant grass) and their respective biochars

| | Elephant grass | Biochar 400 °C | Biochar 500 °C | Biochar 600 °C |
|---------------------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Proximate analysis | | | | |
| Fixed Carbon (%) ^{a, c} | 9.5 | 43.6 | 48.2 | 48.3 |
| Volatile Matter (%) ^c | 82.4 | 29.2 | 22.5 | 21.6 |
| Ash (%) ^c | 8.1 | 27.2 | 29.3 | 30.1 |
| Ultimate analysis ^b | | | | |
| Carbon (%) | 38.2 | 68.8 | 81.6 | 87.5 |
| Nitrogen (%) | 5.7 | 4.0 | 2.3 | 2.3 |
| Hydrogen (%) | 1.2 | 3.9 | 3.3 | 2.2 |
| Sulfur (%) | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 0.6 |
| oxygen (%) | 54.7 | 22.8 | 12.3 | 7.4 |
| Chemical formula | CH _{1.79} N _{0.03} O _{1.08} | | | |
| Aromaticity <i>fa</i> * | - | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| Aromaticity <i>fa</i> ** | - | 0.8 | 0.9 | 0.9 |

^a obtained by difference, ^b dry ash-free basis, ^c dry basis *fa** obtained proximate analysis and *fa*** obtained ultimate analysis.

The surface area of the sample (degassed at 380 °C for 20 hours) were calculated in accordance with the BET method. The total pore volume was determined from the nitrogen amount adsorbed at $P/P^0 = 0.99$. The *t*-plot method was applied to estimate the micropore volume, and the mesopore volume was obtained by calculating the difference between micropore volume and total pore volume.

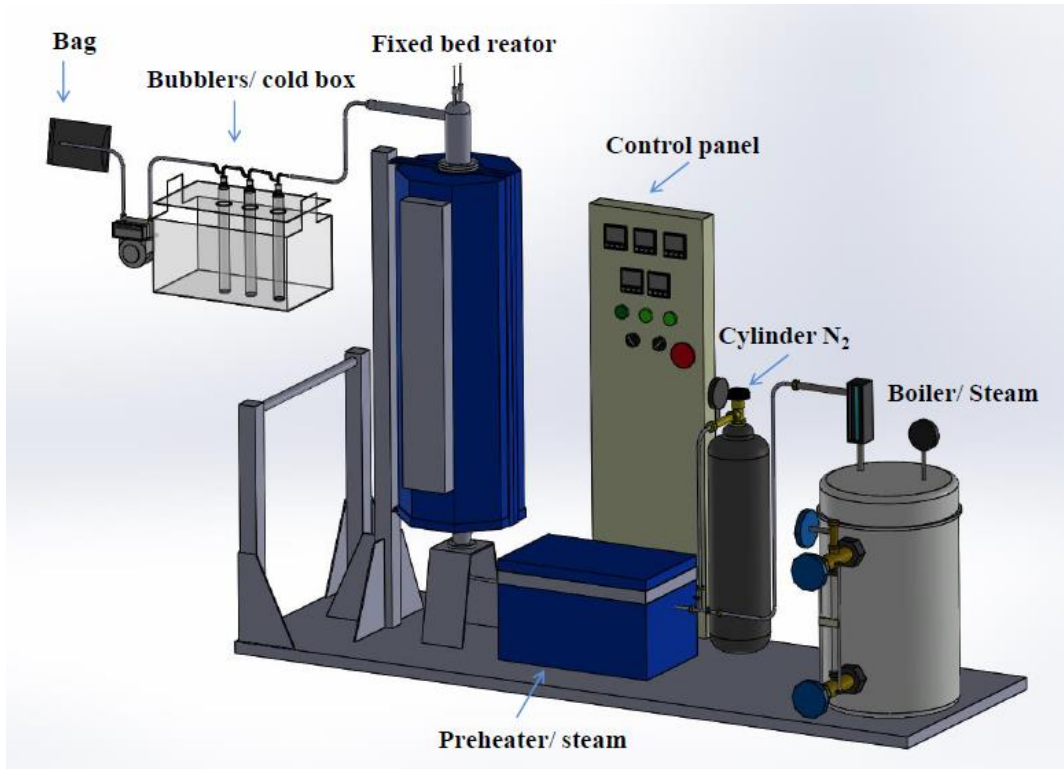
2.2 Steam gasification

The non-catalytic steam gasification of biochar was conducted at 800, 850 900 and 950 °C, and was carried out on a fixed bed reactor (Sanchis, Brazil) with steam as the gasifying agent (Figure 1). Such reactor is described in detail elsewhere [21]. In each experiment, 35g of biochar was fed into the reactor and then heated to achieve the desired final temperature with a heating rate of 10 °C·min⁻¹ and maintained at this temperature for 60 minutes. During the reactor heating, a N₂ flow rate at 0.5 L·min⁻¹ was used. When it reached the final temperature, the nitrogen flow was changed to steam at 0.5 kg·h⁻¹ (238 g·min⁻¹kg⁻¹ biochar). The preheater was maintained at 300 °C to ensure the steam was fed into superheated condition (approximately 150 °C). The steam was produced by a steam generator (boiler), which produces saturated steam at 7 bar pressure. There was a pressure reducing valve near the generator and the steam at atmospheric pressure. The steam flow control was performed by a flowmeter (0 to 2 kg·h⁻¹) and the unreacted steam was condensed onto cold bubblers. After 60 min of steam gasification, the reactor was cooled down under N₂ flow.

The non-condensable gases produced during the experiment were collected in an

isothermal region (0, 3, 6, 9, 15, 30, 45 and 60 min). Gas sampling was performed using collectors (bag), and the gas volume was measured by a gas meter. The non-condensable gas analysis ($H_2/CO/CH_4/CO_2$) was performed by Gas Chromatograph (Dani Master GC), equipped with a Thermal Conductivity Detector. A capillary column Carboxen™ model 1006 (SUPELCO), with a length of 30 m, 0.53 mm internal diameter and 30 mm of film thickness was used. The calibration curves were constructed from gas standards. Hydrocarbons (Etane/Propane/Propene/Acetylene/Propadiene/n-Butane/Isobutane/Isobutene) analysis with higher molar mass was performed from a flame ionization detector (FID) and a capillary column of Agilent® Technologies was used.

Figure 1. Fixed bed reactor used in the gasification experiments



The reaction rate (r_i) for gas i throughout the gasification process was determined by Equation (4), as reported by [21].

$$r_i = \frac{Q \cdot y_{gas} \left(\frac{1000}{22.4} \right)}{F} \quad (4)$$

Where r_i is the reaction rate for gas i ($\text{mmol gas } i \cdot \text{min} \cdot \text{g biochar}^{-1}$), y_{gas} is the average molar fraction of gas i at a given time interval, Q is the flow rate of gas at a given time interval

(NL·min⁻¹) and F is the biochar mass fed (g). The yield of gas i (η_i) is obtained from Equation (5):

$$\eta_i = \sum r_i \Delta t \quad (5)$$

Where η_i is in mmol gas i ·gbiochar⁻¹ and Δt is a given time interval (min) between the samplings of non-condensable gas.

Carbon conversion (X) can be estimated without sample mass variation inside the reactor according to the reactor's release of CO and CO₂ (LE; KOLACZKOWSKI, 2015). Such approach is based on the assumption that all the carbon present in the char produces only carbon dioxide (CO₂) and carbon monoxide (CO). Hence, conversion (X) throughout the gasification process has been estimated from the GC analysis according to Equation 6 [25].

$$X = \frac{(n_{CO_x})_t}{(n_{CO_x})_{total}} \quad (6)$$

where $(n_{CO_x})_t$ and $(n_{CO_x})_{total}$ are CO and CO₂ moles released at a given time interval Δt (see Equation (7)) and once gasification has been completed (Equation 8), respectively.

$$(n_{CO_x})_t = \frac{(y_{CO} + y_{CO_2})Q}{22.4} \cdot \Delta t \quad (7)$$

where y_{CO} and y_{CO_2} are the average molar fractions of CO₂ and CO and Q is the gas flow rate (NL·min⁻¹) in a given time interval (Δt).

$$(n_{CO_x})_{total} = \frac{\sum_0^t (n_{CO_x})_t}{\frac{w_0 - w_f}{w_0 - w_{ash}}} \quad (8)$$

where w_0 is the initial char weight, w_f is the final biochar weight after reaction, w_{ash} is the ash weight fed in the reactor and t is the total time of the experiment.

Rate of carbon conversion (dX/dt) throughout the gasification process has also been estimated from the GC analysis according to Equation 9 [19].

$$\frac{dX}{dt} = \frac{12(n_{CO} + n_{CO_2})}{w_0 - w_{ash}} \quad (9)$$

where n_{CO} and n_{CO_2} are the mole flowrates ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) of CO and CO_2 , respectively. Equations 6-9 can be applied to processes with negligible production of hydrocarbons (C_2+).

In this study, three models were used in order to assessing the gasification kinetics of biochar derived from elephant grass pyrolysis: the volumetric model (VM), the grain model (GM) and the random pore model (RPM). Such models are presented in the Equations (10), (11) and (12), respectively. More information on models can be obtained elsewhere [26,27].

$$-\ln(1-X) = k_{VM}t \quad (10)$$

$$3\left(1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}\right) = k_{GM}t \quad (11)$$

$$\frac{2}{\psi} \left(\sqrt{1 - \psi \ln(1-X)} - 1 \right) = k_{RPM}t \quad (12)$$

where k is the kinetic rate constant, and ψ is a parameter related to the pore structure of the unreacted sample. Such structural parameter can be estimated when the initial porosity structure is known [28,29]. This structural parameter (ψ) can also be obtained from the maximal conversion (X_{max}), for which maximum reaction rate is observed, according to the following equation:

$$\psi = \frac{2}{2\ln(1-X_{max}) + 1} \quad (13)$$

3 Results and discussion

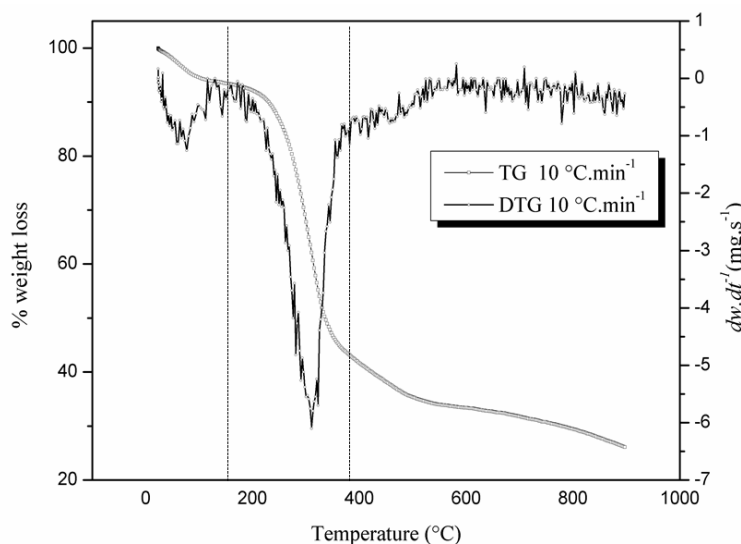
3.1 Elephant grass characterization

Elephant grass proximate analysis presented typical values for biomasses (Table 1), i.e., high volatile matter (82.4% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$), low fixed carbon content (9.5% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) and ash concentration of 8.1% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$. These results corroborate with the proximate analysis of different perennial grasses. Mohammed et al. (2015), reported results of elephant grass proximate analysis, whose volatile matter concentration ranged from 79.06 to 85.17% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$, with a fixed carbon content of 8.49 to 16.94% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ and ash concentration of 1.75 to 6.34% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$, while Strezov, Evans, and Hayman (2008), reported a concentration of 70.30% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ volatile matter, 18.8% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ fixed carbon, 3% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ ash concentration for elephant grass biomass. Both results are expressed as dry basis [30,31]. In ultimate analysis, the main difference found, in relation to the literature, was the carbon concentration. Lee et al. (2010),

Mohammed et al. (2015) and Strezov, Evans, and Hayman (2008), reported that carbon concentrations of 42.4, 48.6 and 45.10% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$, respectively, were higher for elephant grass samples. The variations found in the proximate and ultimate analysis can be related to period of harvest and region of the culture.

Thermal analysis (TGA/DTG) of elephant grass biomass is presented in Figure 2. The thermal analysis reveals the biomass main structural components thermal decomposition behavior (cellulose/hemicellulose/lignin). The mass decrease found is due to the conversion of the most unstable functions by rearrangement or fragmentation reactions [32]. According to the literature, the hemicellulose degradation occurs between 220–315 °C, while the cellulose degradation occurs between 315–400 °C [33]. Lignin undergoes degradation in a wide range of temperatures, i.e., about 150 to 900 °C [34]. Maximum mass loss rate was observed at 311 °C, associated to a mass loss of about 30%.

Figure 2. Thermal analysis (TGA/DTG) of elephant grass biomass



Generally, biomass degradation occurs in three stages, as observed in the TGA curve. In the first degradation stage (up to 180 °C) the moisture and extractives present in the biomass were released, with a weight loss of 7.1%. The main devolatilization scope (second stage) was observed approximately between 180 and 380 °C. In this scope, the hemicellulose and cellulose molecules broke down and there was a weight loss of 57%. In the third stage (above 380 °C) benzene rings were organized to form the polycyclic structure of the char [32], the same was seen at temperatures higher than 500 °C, when the homogeneous tar cracking started. In this stage, the mass loss is slow and progressive, and most of the formed compounds are volatile.

3.2 Pyrolytic yield

It is known that the biomass type, the pyrolysis process conditions, as well as the reactor pyrolysis type can influence biochar, bio-oil and non-condensable gas yield and properties [35].

Increasing the temperature reduces the biochar yield. At 400 °C, the biochar yield was 37.5% m.m⁻¹, while at 500 °C and 600 °C, it decreased to 29.9 ± 4.7 and 25.6% m.m⁻¹, respectively. Sirijanusorn, Sriprateep, and Pattiya (2013), observed a similar behavior in their experiments in a cassava rhizome [36]. The authors obtained a biochar yield of 22% at 500 °C and 18% at 700 °C. Strezov, Evans, and Hayman (2008), observed a slight decrease in the biochar yield when the heating rate was changed from 10 to 50°C.min⁻¹ (29.3-31.0%, respectively) at 500 °C in their elephant grass pyrolysis experiments [31].

The bio-oil yield remained practically constant over the entire temperature range (28% m.m⁻¹ to 30% m.m⁻¹). Lin and Chen (2015), reported that the production of bio-oil in pyrolysis is mainly dependent on cellulose thermal degradation [37]. The low bio-oil yield compared to the literature may be associated with the absence of carrier gas in the reactor as well as low heat transfer in the conveyor reactor. The use of sand as a heat transfer medium could increase the heat transfer rate in the reactor, while a carrier gas would decrease the residence time of the primary pyrolysis vapor, delaying the secondary reactions, and consequently increasing bio-oil yield [36].

The biogas yield rose as temperature was increased. This behavior is associated with secondary cracking of primary pyrolysis vapor [38]. The maximum non-condensable gas yield was 44.7% m.m⁻¹ at the temperature of 600 °C, while at 400 and 500 °C the yields were of 35.3 and 42±4.7, respectively. Such yields are similar to that reported by SAIKIA et al., (2015), which obtained a yield of 44.59% mm⁻¹ at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ at a temperature of 600 °C for elephant grass biomass in a fixed bed reactor [39]. Such yields are higher to those reported by Sirijanusorn et al. (2013), which obtained a yield of 31% m.m⁻¹ at 625 °C in a twin screw reactor. The author's experiments were conducted in the presence of entrainment gas, and consequently there was an increase in bio-oil yield (50% m.m⁻¹), and a consequent reduction in non-condensable gas yield [36].

3.3 Biochar properties

According to Table 1, the pyrolysis temperature has a significant effect on biochar composition. The volatile matter content in elephant grass biochars decreased significantly under increasing temperature (29.2% m.m⁻¹ at 400 °C to 21.6% m.m⁻¹ at 600 °C).

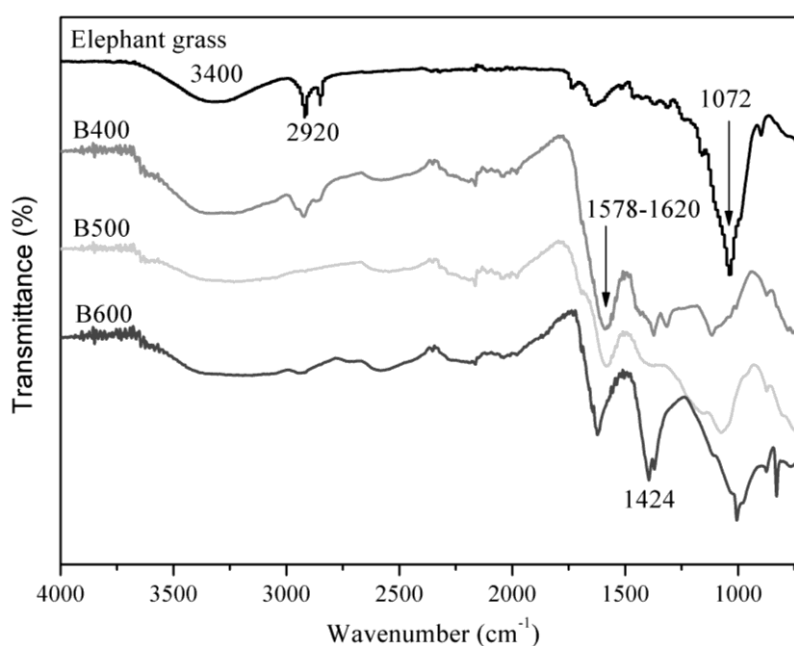
Fixed carbon and ash concentration escalated under increasing temperature. According to Irfan et al. (2016), thermal degradation at high pyrolysis temperature causes cracking reactions, resulting in increased ash content [40]. In addition, the increase in ash accumulation as a result of temperature increase can be attributed to the concentration of minerals (inert) and organic matter devolatilization. Lehmann et al. (2011), reported that the ash content of the biochar produced from woody materials, such as pine or eucalyptus, is lower than the ash content of the biochar produced from some grasses [41].

In the ultimate analysis, there was an increase in the carbon concentration, as well as a reduction in hydrogen and oxygen concentrations with the increase of pyrolysis temperature. Losses in hydrogen and oxygen may be due to splitting of weaker links in the biochar, where the structure is affected by higher temperatures. A similar trend was reported by IMAM and Capareda (2012).

Equations 2 and 3 presented similar aromaticity. There was an increase in aromaticity under increasing elephant grass pyrolysis temperature range between 0.75-0.79 at 400 °C to 0.93-0.95 at 600 °C. Authors have suggested that with the temperature increase there is also an increase in its crystalline structure (graphitization), and consequent decrease of heteroatoms present, resulting in a better alignment and orientation of the carbonaceous structure with few defects [16,42,43].

The biochars produced were characterized to evaluate its physical-chemical properties. FTIR biomass and the biochars analysis is presented in Figure 3.

Figure 3. FTIR analysis of the biomass and biochars



Elephant grass feedstock spectrum contains a broad band between 3000 and 3440 cm^{-1} , associated with the presence of free and associated hydroxyl groups and structural hydroxyl groups (-COOH and -COH). The intensity of this band decreased in biochars, suggesting an ignition loss of OH [30,44].

Peaks that appeared at around 2920 cm^{-1} are attributed to the C-H stretching vibration of alkanes from CH and CH_2 in cellulose and hemicellulose components. Such peaks are not observed at temperatures of 500 and 600 °C, indicating degradation of cellulose and hemicellulose at those temperatures. The peak at 1578–1620 cm^{-1} provides the evidence of C=C bond of alkene and aromatics present in the biochar, respectively. Cellulose and lignin thermal destruction in the feedstock may result in the exposure of aliphatic alkyl $-\text{CH}_2$, hydroxyl $-\text{OH}$, ester, carbonyl and aromatic C=O functional groups in biochars. The presence of oxygen containing functions in the feedstock is confirmed by the C-O stretching (carboxyl group) at around 1072 cm^{-1} [39]. Such stretching is also observed for the biochars, indicating the presence of carboxylic groups. Gai et al., (2016) suggest that a biochar rich in hydroxyl and carboxylic groups may result in an enhancement of the gasification reaction reactivity [45].

Biochars showed BET surface area of 17.27, 21.41 and 17.92 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, for B400, B500 and B600, respectively. Pore volume was roughly constant for all biochars ($\approx 0.016 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), while micropore volume from BET ranged significantly, increasing from 0.001 to 0.006 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ from B400 to B500, while B600 did not present micropores. Such results are similar to the values reported in the literature. Yao et al., (2016) reported a low surface area (13 – 28 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) for three biochars (wheat straw/rice husk/cotton stalk) obtained from fast pyrolysis in a lab-scale tube furnace at 500 °C. According to authors the low surface area is a result of biomass incomplete decomposition, and compounds like tar become entrapped within the pores [46].

Table 2 presents the alkali and alkaline earth metals (AAEMs) in the biochars from elephant grass.

Table 2: Chemical characterization of elephant grass and biochars

| | Elephant grass | Biochar 400 °C | Biochar 500 °C | Biochar 600 °C |
|---------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| N ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 12.3 | 16.1 | 11.6 | 11.2 |
| K ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 21.0 | 52.2 | 72.7 | 54.4 |
| Ca ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 4.6 | 10.9 | 12.8 | 14.5 |
| Mg ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 2.0 | 5.0 | 6.6 | 7.2 |
| Na ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 95.5 | 424.4 | 409.9 | 331.1 |

Fu et al. (2012) reported that the most effective catalysts in biochar steam gasification are alkali metal salts, especially potassium (K). According to the authors the catalytic activities of different metal elements in biochar were found with the following sequence: $K > Ca > Mg > Na$ [47]. Sattar et al. (2014) reported AAEMs content in miscanthus biochar. Results showed lower K concentration and higher Ca concentration (4.24 and 6.24% wt, respectively) [2] than observed for biochar derived from elephant grass. Perondi et al. (2017) reported a K and Ca concentrations of 2.17% wt and 3.63% wt for poultry litter biochar [21]. As such, it is possible to observe that char derived from elephant grass has a high content of potassium compared to other biochars. It is well known that potassium has catalytic effects on hydrogen production. Therefore, it becomes clear the potential of biochar from elephant grass for hydrogen production in gasification processes.

It is suggested that the presence of AAEMs is more important towards H_2 production compared to pore structure. Zhang et al., (2016) investigated H_2 production from biochar gasification, and reported that demineralized biochar presented lower H_2 yield [48].

3.4. Char gasification kinetics

The experimental data from B500 steam gasification experiments at different temperatures (800/850/900/950 °C) have been fitted from three kinetics models (VM/GM/RPM). Figure 4 shows the fitting of different models to the experimental data. The fitting evolution of char conversion throughout time can be considered satisfactory. At 800 and 850°C, it is clear that VM and GM models were a better fit for the experimental data, while at 900°C the VM model presented a more suitable fit to the experimental data, although such model slightly underpredicts the conversion. Most authors have reported the RPM as being the best model to predict biomass char gasification kinetics [49–51]. However, it has also been reported that other models may have similar performance to the RPM, such as the VM and GM models [26].

The RPM model has the ability to predict the biochar gasification kinetics when reaction rate decreased linearly with increasing conversion. Besides, the RPM is able to predict the gasification kinetics when the maximum reaction rate occurs at conversions below 0.4 [25,52]. Such behavior was observed in the steam gasification experiments of elephant grass biochar, as can be seen in Figure 4. Furthermore, according to Lopez (2016) [25], when parameter ψ tends towards zero, RPM model has the same behavior predicted by the VM model. The parameter ψ ranged between 2.3 - 4.7 for elephant grass char steam gasification,

and was obtained according to Equation 13. Therefore, the parameter ψ must have been overestimated by Equation 13, making the RPM model inadequate to fit the experimental data.

Figure 4 Comparison between the experimental conversion and that predicted by the VM, GM and RPM models vs. time

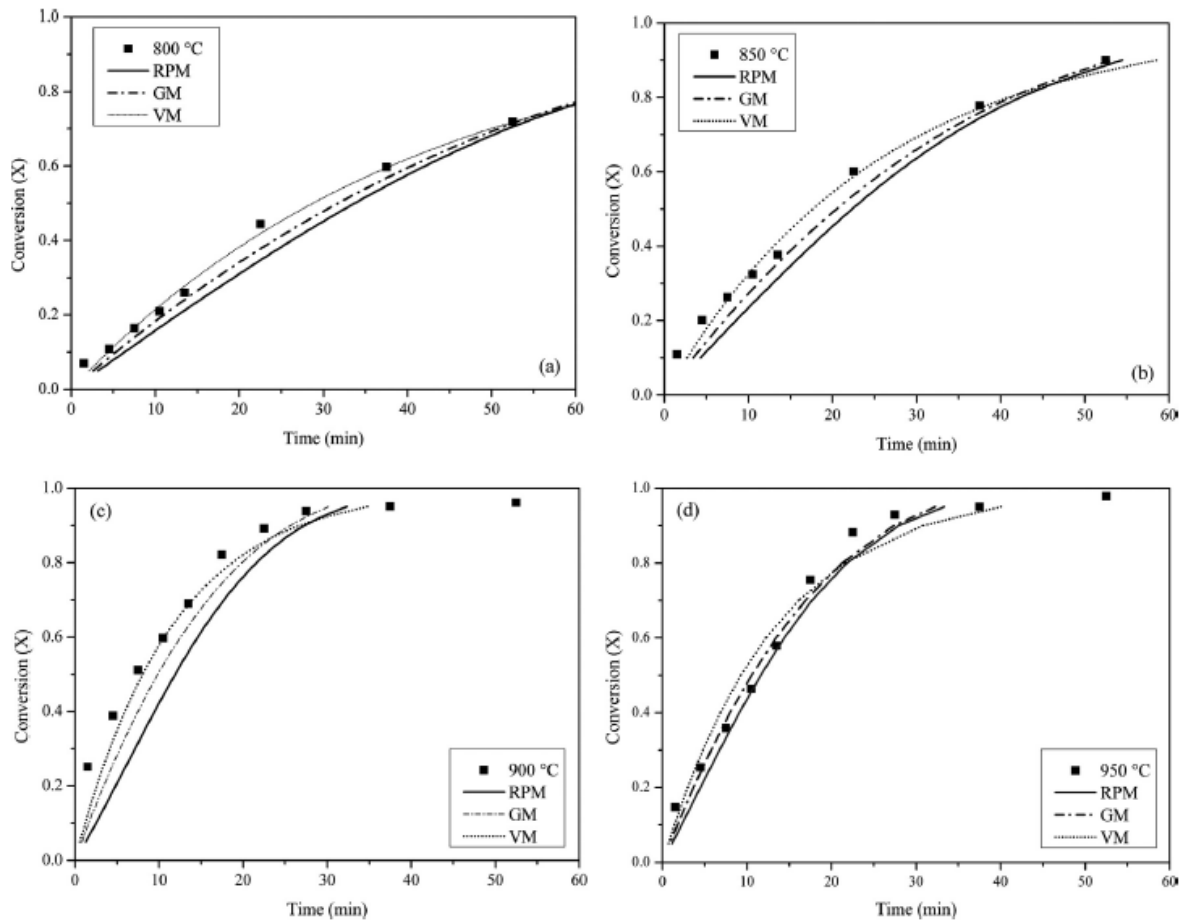
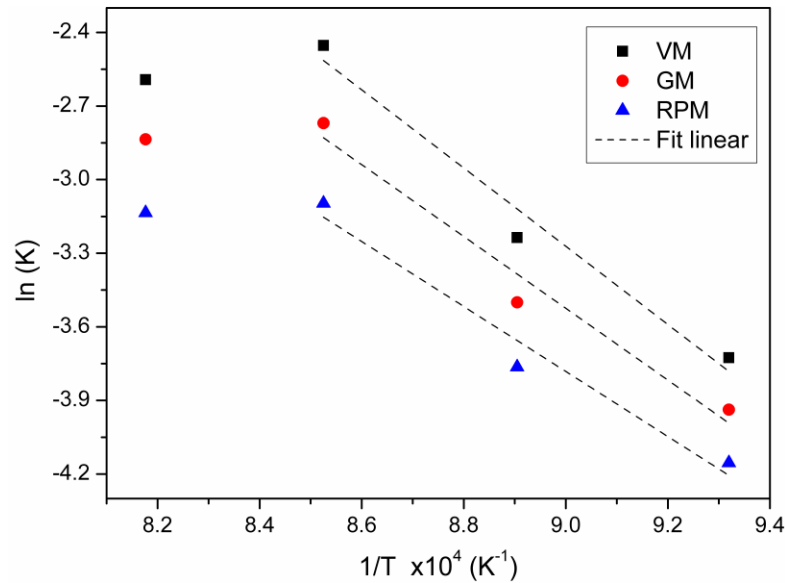


Figure 5 shows the Arrhenius parameters for steam gasification of elephant grass char using the kinetic rate constants obtained by the application of different models (VM/GM/RPM). As can be seen in Figure 5, it is clear that the presence of two distinct scopes (different inclinations), indicating change of the controlling regime: chemical kinetics in the lower temperature range (800-900 °C) and diffusional resistance at higher temperatures (900-950 °C). Such behavior was also observed by other authors that performed biochar steam gasification [53]. According to Kasaoka (1985) [54], the diffusion limitations can be observed at ~ 1000 °C, and are associated the ash melting and subsequent filling of the particles' pores.

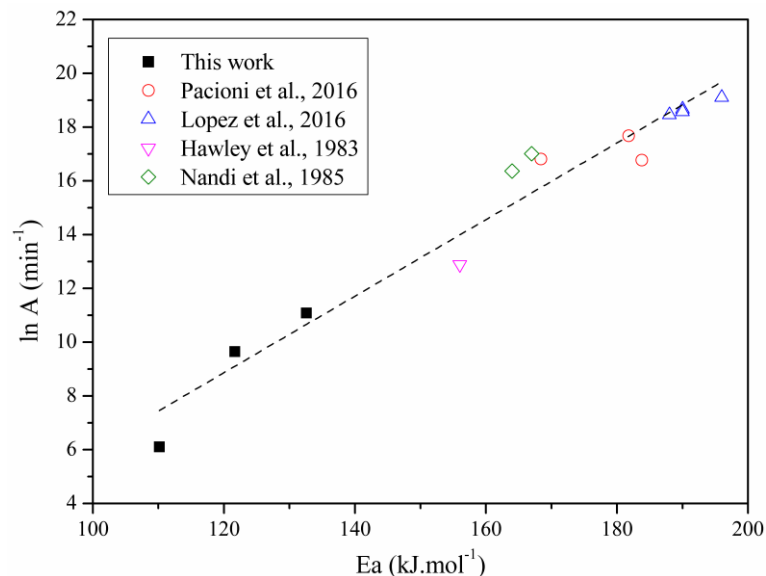
Figure 5. Arrhenius plots for steam gasification of elephant grass char



The activation energies (E_a) and frequency factors (k) obtained for the kinetically controlled regime were 132.5, 121.7, 110.1 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and $6.5\cdot 10^4$, $1.55\cdot 10^4$, 448.9 (min^{-1}), for VM, GM and RPM, respectively. Di Blasi (2009), in their review on gasification of lignocellulosic chars, reported a wide dispersion of activation energy values. According to the author, the activation energies ranged between 143-237 kJ / mol, with most of the results around 180-200 kJ / mol [55].

However, an analysis of the results reported in the literature indicates the occurrence of a compensation effect, as can be seen in Figure 6.

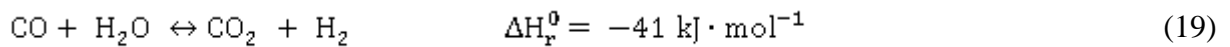
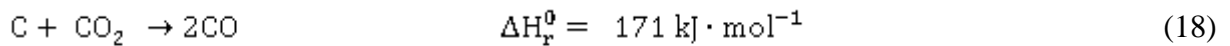
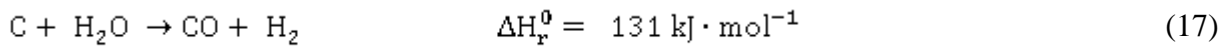
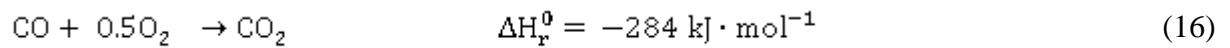
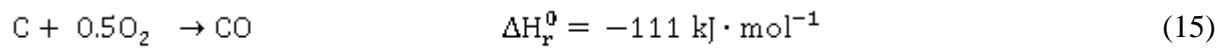
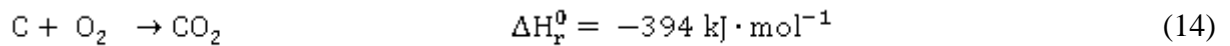
Figure 6. compensation effect plot for Arrhenius parameters



Such effect is associated with a simultaneous decrease of activation energy and frequency factor. According to [56], some authors claim that the compensation effect may be related to thermal lag between sample surface and its surrounding, while some authors state that the compensation effect is merely a mathematical or computational artifact.

3.5 Reaction rate of steam gasification of biochar

The gas equilibrium composition from steam gasification of biochar can be obtained through the following reactions:



The heterogeneous gas-solid reactions (17-18) are endothermic, and play a key role in non-condensable gas formation, while equilibrium of homogeneous reactions in the gaseous stage (19 and 20) will define the final composition of non-condensable gases. Most of gasification reactions are not elementary reactions, and as such do not strictly represent reactions at the molecular level [57].

3.5.1. Influence of pyrolysis temperature

The elephant grass pyrolysis temperature influence on dry gas and syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) yields are present in Table 3.

Table 3: Pyrolysis temperature Influence on gasification process

| | Biochar 400 °C | Biochar 500 °C | Biochar 600 °C |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Yield of dry gas (Nm ³ /kg biochar) | 2.29 | 2.26 | 2.05 |
| H ₂ (mmol/gbiochar) | 71.26 | 73.93 | 58.68 |
| CO (mmol/gbiochar) | 12.09 | 6.20 | 12.48 |

As shown, dry gas yield remains relatively constant at 400 °C and 500 °C, while a decrease is noticeable at 600 °C. A similar behavior is observed for the H₂ yield, while the minimum CO yield occurs at 500 °C.

According to Ochoa (2001), biochars' reactivity differences can be attributed to the following factors: concentration of active sites (associated to micropore surface area and volume), reactant gas access to the active sites through macropores, and the catalytic effect of inorganic material present in the char [29].

Baloch (2016) evaluated the effect of the potassium (K) presence on rice husk steam gasification and pyrolysis. According to the authors, the increase of the potassium content (K) results in an H₂ and CO₂ concentration increase, with subsequent CO and CH₄ concentration reduction during the gasification, as well as in a gas production increase [58].

Potassium concentrations in B400, B500 and B600 are 52.2 g/kg, 72.7 g/kg and 54.4 g/kg respectively, while in the biomass it is of 21.0 g/kg. Thus, the higher H₂ yield, as well as the lower CO yield, observed at 500 °C, should be associated with higher potassium content in its composition. The presence of potassium in the biochar favors the water-gas shift reaction (19), as well as tar steam reforming (20), as shown below:



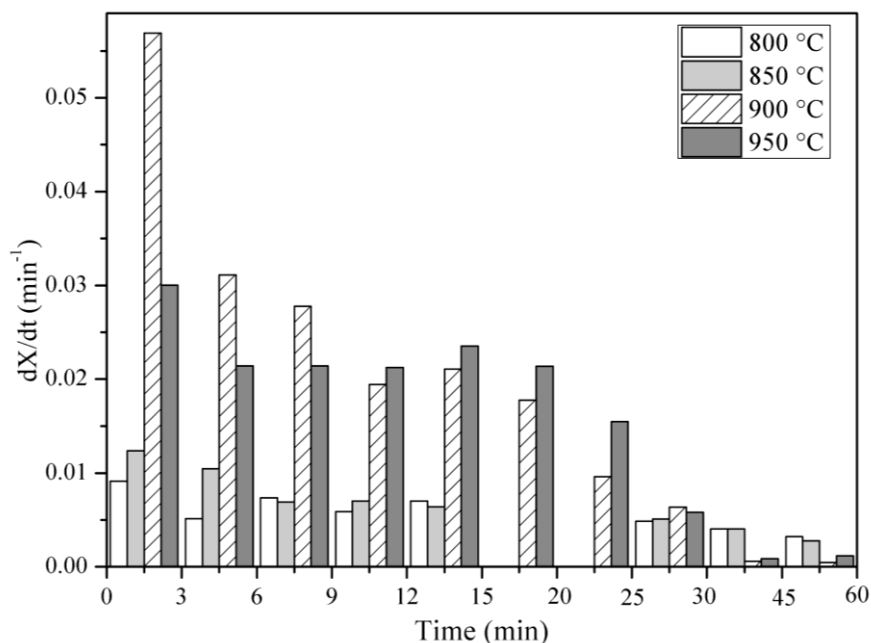
The decrease of dry gas yield observed at 600 °C may be associated with the porous structure of the biochar. Everson et al., (2013) observed an increase in biochar reactivity with the increase of its microporosity [42]. Thus, the absence of micropores in biochar 600°C may have contributed to the reduction of dry gas yield. As shown previously, there is an increase in biochar aromaticity with the increase of pyrolysis temperature. According to Everson et al., (2013) the biochar reactivity decreases significantly with increasing aromaticity in gasification processes. As such, the higher aromaticity of B600 may also have contributed to dry gas yield reduction.

3.5.2. Gasification temperature influences

The behavior of the rate of carbon conversion throughout the gasification process was investigated (Figure 7). Hydrocarbons (C₂₊) were not detected in the samplings, whereas CH₄ was found only in the first time interval (0-3 min) with concentration of less than 1% (mol). The low content of hydrocarbons (C₂₊) in the non-condensable gas must be associated

with thermal cracking of long-chain aliphatics. The high temperatures ($T > 800$ °C) and long residence time (≈ 2 s) within the reactor favor the thermal cracking.

Figure 7. Behavior of the rate of carbon conversion throughout the gasification process



As can be seen in Figure 7, the temperature has a significant influence on the reaction rate (dX/dt) of biochar from elephant grass in steam gasification process. The biochar's maximum reaction rate (dX/dt) occurs during the reaction's initial time interval ($t < 3$ min). A similar trend was reported by Le et al. (2015). The authors reported that the maximum reaction rate was observed at conversions lower than 20% in the steam gasification of a refuse derived char (LE; KOLACZKOWSKI, 2015). According to Paviet et al. (2008), the maximum reaction rate of the steam gasification of wood char occurs at the beginning of the reaction ($t < 200$ s). A similar behavior was observed in the initial reaction ranges ($t < 6$ min). Between 0–3 min was observed a higher reaction rate at 900 °C, when compared to 950 °C. This may be related to the change of kinetic control at 900 °C. It has been reported that with the conversion increase meso and macropores are developed, as well steam to alkali metals (catalysts) present in the ashes, become more available, and, consequently, there is an increase of the rate of carbon conversion (WU et al., 2009a, 2006; XU; PANG; LEVI, 2011).

Still according to Ahmed et al., (2010), at lower temperatures ($T < 900$ °C) the reaction rate increase occurs only at higher conversions ($X > 0.9$). Therefore, the reaction rate decrease observed for the reaction's final intervals ($t > 15$ min) should be associated with low conversion in this interval ($X < 90\%$) at lower temperatures (AHMED; GUPTA, 2010).

In the interval between 15-30 min, the conversions at 950 °C increases to approximately 92% (Fig. 4), while (dX/dt) decreases at all temperatures evaluated. In the interval between 30-45 min at 900 °C and 950 °C the conversion is close to 1, and rate of carbon conversion drops significantly, while between 45-60 min the rate tends to zero. At 800 and 850 °C the conversion is not complete at the end of 60 minutes, indicating that the reaction is slower temperatures.

The reaction rates of H_2 , CO and CO_2 at different temperatures and reaction times are shown in Figure 8.

Figure 8. Reaction rate (a) H_2 , (b) CO and (c) CO_2 at different temperatures

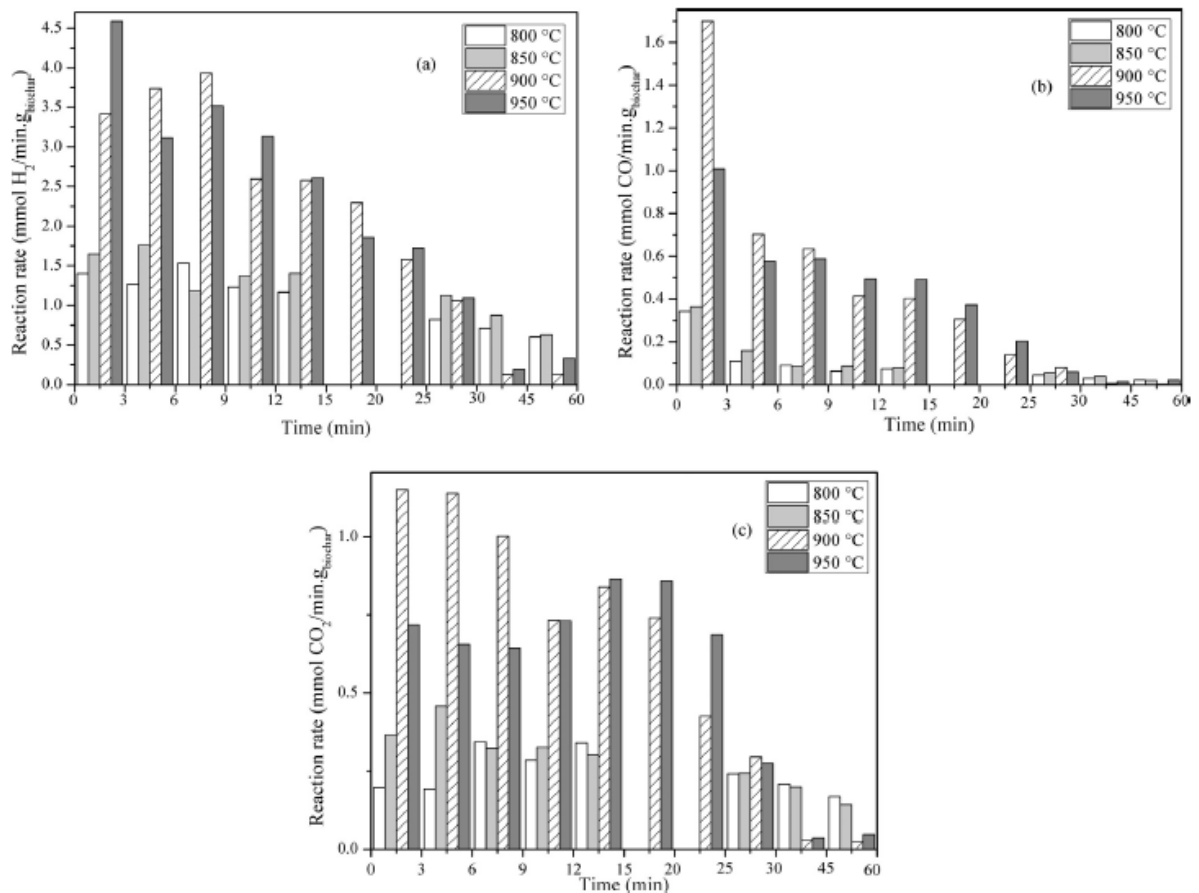


Figure 8. Reaction rate (a) H_2 , (b) CO and (c) CO_2 at different temperatures

It is possible to observe an increase in the H_2 reaction rate with temperature increase (Figure 8 (a)). At 950 °C the H_2 reaction rate was more relevant in the first 12 min, while at 900 °C the H_2 reaction rate was more relevant in the first 9 min. After 30 min there was a significant H_2 reaction rate decrease for all the evaluated temperatures. The maximum hydrogen reaction rates were observed in the following intervals: 6-9 min at 800 °C, 3-6 min at 850 °C, 0-3 min at 900 °C and 950 °C. From this data, it is possible to observe a shift of the maximum reaction rate for the lower times with increasing temperature.

The CO reaction rate (Figure 8 (b)) was lower than the hydrogen reaction rate. The CO reaction rate increased under increasing temperature up to 900 °C, probably due to the biochar-steam reaction rate increase (17). Due to change of the controlling regime, CO reaction rate undergoes a decrease at 950 °C. For all temperatures evaluated, the maximum CO reaction rate was observed in the first 3 min.

A similar trend was observed for CO₂ reaction rate (Figure 8 (c)), which was higher at high temperatures (for time intervals lower than 30 min). The maximum CO₂ reaction rate followed the same trend observed with hydrogen, i.e., shifted to higher time intervals with a decrease in temperature. Under higher gasification temperatures, higher H₂ and CO₂ yields were observed. Such behavior must be associated with the increase of the CO formation from the biochar-steam reaction (17) and its subsequent reaction with steam from water-gas shift reaction (19).

The influence of the reaction time and gasification temperature on CO/CO₂ and H₂/CO molar ratios is presented in Table 4.

Table 4. Influence of the reaction time and gasification temperature on CO/CO₂ and H₂/CO molar ratios

| Time (min) | 800°C | | 850°C | | 900°C | | 950 °C | |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | CO/CO ₂ | H ₂ /CO | CO/CO ₂ | H ₂ /CO | CO/CO ₂ | H ₂ /CO | CO/CO ₂ | H ₂ /CO |
| 0 | 2.3 | 2.4 | 1.7 | 2.8 | 4.5 | 0.8 | 2.8 | 4.1 |
| 3 | 1 | 8.8 | 0.4 | 9.8 | 0.6 | 4.5 | 0.8 | 5.1 |
| 6 | 0.3 | 16.5 | 0.3 | 12.8 | 0.6 | 6.6 | 0.9 | 5.7 |
| 9 | 0.2 | 17.7 | 0.2 | 15.2 | 0.7 | 6.8 | 0.9 | 6.3 |
| 12 | 0.2 | 21.7 | 0.3 | 16 | 0.5 | 6.3 | 0.5 | 6.4 |
| 15 | 0.2 | 14.3 | 0.3 | 22.3 | 0.5 | 9.6 | 0.6 | 4.5 |
| 20 | - | - | - | - | 0.4 | 14.2 | 0.3 | 5.7 |
| 25 | - | - | - | - | 0.3 | 13.0 | 0.3 | 13.4 |
| 30 | 0.2 | 24.7 | 0.2 | 18 | 0.2 | 76.5 | 0.3 | 27.5 |

As can be seen in Table 4, for all investigated temperatures (800, 850, 900 and 950 °C), the maximum CO/CO₂ ratio was observed when N₂ was replaced by steam (t=0 min). At 3 min, there was a significant decrease of the CO/CO₂ ratio, and, with increasing reaction time, the CO/CO₂ ratio remained relatively constant. The higher CO/CO₂ ratio was observed at the highest temperature. Oxidation reactions (14 and 15) are the fastest among the reactions involved in biochar steam gasification. The oxygen present in the biochar acts like an oxidant at the beginning of the reaction.

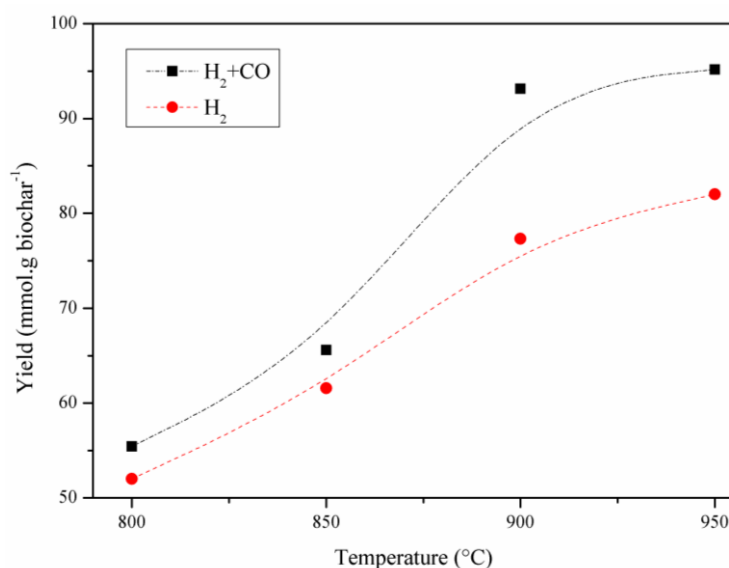
It has been reported that when carbon comes in contact with oxygen, both (14) and (15) reactions can take place, but their extent depends on the temperature, and it still maintains that the CO/CO₂ ratio rises with increasing temperature [63]. Such behavior was not observed in the reaction initial time intervals (up to 6 min), which means that the ratio decreased with increasing temperature. This decreasing is probably due to the gaseous phase homogeneous reaction (16), considering the appreciable gas residence time within the reactor.

The H₂/CO ratio presented a tendency towards increasing the reaction time for all temperatures investigated, indicating that the water-gas shift reaction (20) has significant influence on gas composition throughout the reaction's progress. For times greater than 3 min, the H₂/CO ratio tended to decrease with increasing temperature, as expected since reaction (19) is slightly exothermic.

The dry gas yield increased by 1.54-2.67 Nm³·kg⁻¹ with increasing temperature 800-950 °C, respectively. A similar tendency was reported by Yan et al. (2010) [17]. Authors reported a dry gas yield of 2.44 Nm³·kg⁻¹ in gasification of biochar from pinus pyrolysis at 850 °C. According to the authors, the increased dry gas yield with increasing temperature can be associated with unconverted volatiles released at higher temperatures. The higher temperatures also contribute to the tar steam reforming.

In Figure 9, the H₂ and CO+H₂ yields are shown. Both yields increased with increasing temperature, 52.0-82.0 and 55.5-85.8 (mmol·g biochar⁻¹), respectively. That indicates that temperature plays an important role for enhancing the hydrogen and syngas yields.

Figure 9. Influence of temperature on H₂ and syngas yields



Waheed et al. (2016), reported a H_2 yield of $100.97 \text{ mmol}\cdot\text{g biochar}^{-1}$ for non-catalytic gasification of the biochar derived from sugarcane bagasse at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [7], while Yan et al., (2010) reported a H_2 yield of $57.07 \text{ mmol}\cdot\text{g biochar}^{-1}$ for the non-catalytic gasification of the biochar derived from Pinus-type wood at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Therefore, it is possible to verify that the biochar derived from elephant grass has great potential to produce a hydrogen-rich gas.

Conclusions

Biochar characterization shows that there was an increase its aromaticity with increasing elephant grass pyrolysis temperature ranged from 0.75-0.79 at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ to 0.93-0.95 at $600 \text{ }^\circ\text{C}$. It was also possible to observe that biochar derived from elephant grass has a high potassium concentration when compared to other biochars.

From kinetic analysis of steam gasification of biochar derived from elephant grass, there was a controlling regime change: chemical kinetics in the lower temperature range ($800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$) and diffusional resistance at higher temperatures ($900\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$).

The maximum reaction rate (dX/dt) in the steam gasification of biochar derived from elephant grass occurs at the beginning of the reaction ($t < 3 \text{ min}$) and decreases after up to 12 min. In the range 12-15 min there was a rate (dX/dt) increase at 900 and $950 \text{ }^\circ\text{C}$, while this does not happen at 800 and $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Such increase at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ is due probably to the formation of meso and macro pores and the exposure to alkali metals (catalysts) present in the biochar.

The maximum reaction rate of hydrogen was observed in the following intervals: 6-9 min at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 1.5 \text{ mmolH}_2/\text{min}\cdot\text{g biochar}$), 3-6 min at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 1.8 \text{ mmolH}_2/\text{min}\cdot\text{g biochar}$), 0-3 min at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 3.5 \text{ mmolH}_2/\text{min}\cdot\text{g biochar}$) and 0-3 min at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 4.6 \text{ mmolH}_2/\text{min}\cdot\text{g biochar}$).

At the beginning of the gasification the equilibrium was controlled by oxidation reactions while, as the reaction progress, the water-gas shift reaction became relevant to the equilibrium.

Results also show that with temperature increase there is a significant increase in dry gas, hydrogen and syngas yields. Therefore, data obtained in this study can contribute to the design and economic analysis of biochar gasification processes on a commercial scale.

This research's future works will investigate the biochar structure evolution during the steam gasification process.

Acknowledgements: The authors would like to acknowledge the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq n° 161524/2015-0) and Higher Education Personnel Improvement Coordination (CAPES), for providing the scholarships.

References

- [1] Singh R, Krishna BB, Mishra G, Kumar J, Bhaskar T. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. *Renewable Energy* 2016;98:226–37. doi:10.1016/j.renene.2016.03.023.
- [2] Sattar A, Leeke GA, Hornung A, Wood J. Steam gasification of rapeseed, wood, sewage sludge and miscanthus biochars for the production of a hydrogen-rich syngas. *Biomass and Bioenergy* 2014;69:276–86. doi:10.1016/j.biombioe.2014.07.025.
- [3] Sales CA, Yepes Maya DM, Silva Lora EE, Lesme R, Martínez Reyes AM, Martínez González A, et al. Experimental study on biomass (eucalyptus spp .) gasification in a two- stage downdraft reactor by using mixtures of air , saturated steam and oxygen as gasifying agents. *Energy Conversion and Management* 2017;145:314–23. doi:10.1016/j.enconman.2017.04.101.
- [4] Asadullah M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;29:201–15. doi:10.1016/j.rser.2013.08.074.
- [5] Hlavsová A, Corsaro A, Raclavská H, Juchelková D, Skrobánková H, Frydrych J. Syngas production from pyrolysis of nine composts obtained from nonhybrid and hybrid perennial grasses. *Scientific World Journal* 2014;2014. doi:10.1155/2014/723092.
- [6] Juchelková D, Corsaro A, Hlavsová A, Raclavská H. Effect of composting on the production of syngas during pyrolysis of perennial grasses. *Fuel* 2015;154:380–90.
- [7] Waheed QMK, Wu C, Williams PT. Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char. *Journal of the Energy Institute* 2016;89:222–30. doi:10.1016/j.joei.2015.02.001.
- [8] Heidenreich S, Ugo P. New concepts in biomass gasification. *Progress in Energy and Combustion Science* 2015;46:72–95. doi:10.1016/j.pecs.2014.06.002.
- [9] He P, Luo S, Cheng G, Xiao B, Cai L, Wang J. Gasification of biomass char with air-steam in a cyclone furnace. *Renewable Energy* 2012;37:398–402. doi:10.1016/j.renene.2011.07.001.
- [10] Wang F, Zeng X, Wang Y, Yu J, Xu G. Characterization of coal char gasification with steam in a micro-fluidized bed reaction analyzer. *Fuel Processing Technology* 2016;141:2–8. doi:10.1016/j.fuproc.2015.04.025.
- [11] Lan W, Chen G, Zhu X, Wang X, Xu B. Progress in techniques of biomass conversion into syngas. *Journal of the Energy Institute* 2014;88:3–8. doi:10.1016/j.joei.2014.05.003.
- [12] Verma M, Godbout S, Brar SK, Solomatnikova O, Lemay SP, Larouche JP. Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies. *International Journal of Chemical Engineering* 2012;2012. doi:10.1155/2012/542426.
- [13] Yao J, Kraussler M, Benedikt F, Hofbauer H. Techno-economic assessment of hydrogen production based on dual fluidized bed biomass steam gasification, biogas steam reforming, and alkaline water electrolysis processes. *Energy Conversion and Management* 2017;145:278–92. doi:10.1016/j.enconman.2017.04.084.
- [14] Southall GD, Khare A. The feasibility of distributed hydrogen production from renewable energy sources and the financial contribution from UK motorists on

- environmental grounds. *Sustainable Cities and Society* 2016;26:134–49. doi:10.1016/j.scs.2016.05.009.
- [15] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renewable Energy* 2014;66:570–9. doi:10.1016/j.renene.2013.12.025.
- [16] Zhai M, Zhang Y, Dong P, Liu P. Characteristics of rice husk char gasification with steam. *Fuel* 2015;158:42–9. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.019.
- [17] Yan F, Luo S, Hu Z, Xiao B, Cheng G. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. *Bioresource Technology* 2010;101:5633–7. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.025.
- [18] Le CD, Kolaczowski ST. Steam gasification of a refuse derived char: Reactivity and kinetics. *Chemical Engineering Research and Design* 2015;102:389–98. doi:10.1016/j.cherd.2015.07.004.
- [19] Paviet F, Bals O, Antonini G. The effects of diffusional resistance on wood char gasification. *Process Safety and Environmental Protection* 2008;86:131–40. doi:10.1016/j.psep.2007.10.003.
- [20] Lopez G, Alvarez J, Amutio M, Arregi A, Bilbao J, Olazar M. Assessment of steam gasification kinetics of the char from lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor 2016;107:493–501.
- [21] Perondi D, Poletto P, Restelatto D, Manera C, Silva JP, Junges J, et al. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. *Process Safety and Environmental Protection* 2017. doi:10.1016/j.psep.2017.04.029.
- [22] Ferreira SD, Altafini CR, Perondi D, Godinho M. Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. *Energy Conversion and Management* 2015;92:223–33. doi:10.1016/j.enconman.2014.12.032.
- [23] Brewer CE, Unger R, Schmidt-rohr K, Brown RC. Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties. *Bioenergy Research* 2011:312–23. doi:10.1007/s12155-011-9133-7.
- [24] Wang T, Camps-Arbestain M, Hedley M. Predicting C aromaticity of biochars based on their elemental composition. *Organic Geochemistry* 2013;62:1–6. doi:10.1016/j.orggeochem.2013.06.012.
- [25] Lopez G, Alvarez J, Amutio M, Arregi A, Bilbao J, Olazar M. Assessment of steam gasification kinetics of the char from lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy* 2016;107:493–501. doi:10.1016/j.energy.2016.04.040.
- [26] Feroso J, Arias B, Pevida C, Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008;91:779–86. doi:10.1007/s10973-007-8623-5.
- [27] Jayaraman K, Gokalp I. Effect of char generation method on steam, CO₂ and blended mixture gasification of high ash Turkish coals. *Fuel* 2015;153:320–7. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.065.
- [28] Feroso J, Stevanov C, Moghtaderi B, Arias B, Pevida C, Plaza MG, et al. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009;85:287–93. doi:10.1016/j.jaap.2008.09.017.
- [29] Ochoa J, Cassanello M., Bonelli P., Cukierman A. CO₂ gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. *Fuel Processing Technology* 2001;74:161–76. doi:10.1016/S0378-3820(01)00235-1.
- [30] Mohammed IY, Abakr YA, Kazi FK, Yusup S, Alshareef I, Chin SA. Comprehensive Characterization of Napier Grass as a Feedstock for Thermochemical Conversion.

- Energies 2015;3403–17. doi:10.3390/en8053403.
- [31] Strezov V, Evans TJ, Hayman C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource Technology* 2008;99:8394–9. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.039.
- [32] Collard F, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;38:594–608.
- [33] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007;86:1781–8. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [34] Choudhury ND, Chutia RS, Bhaskar T, Kataki R. Pyrolysis of jute dust: Effect of reaction parameters and analysis of products. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2014;16:449–59. doi:10.1007/s10163-014-0268-4.
- [35] Shafie SM, Mahlia TMI, Masjuki HH, Ahmad-Yazid A. A review on electricity generation based on biomass residue in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:5879–89. doi:10.1016/j.rser.2012.06.031.
- [36] Sirijanusorn S, Sriprateep K, Pattiya A. Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit. *Bioresource Technology* 2013;139:343–8. doi:10.1016/j.biortech.2013.04.024.
- [37] Lin B-J, Chen W-H. Sugarcane bagasse pyrolysis in a carbon dioxide atmosphere with conventional and microwave-assisted heating. *Frontiers in Energy Research* 2015;3:1–9. doi:10.3389/fenrg.2015.00004.
- [38] Encinar JM, González JF, González J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology* 2000;68:209–22. doi:10.1016/S0378-3820(00)00125-9.
- [39] Saikia R, Chutia RS, Kataki R, Pant KK. Perennial grass (*arundo donax* l.) as a feedstock for thermo-chemical conversion to energy and materials. *Bioresource Technology* 2015;188:265–72. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.089.
- [40] Irfan M, Chen Q, Yue Y, Pang R, Lin Q, Zhao X, et al. Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology* 2016;211:457–63. doi:10.1016/j.biortech.2016.03.077.
- [41] Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology and Biochemistry* 2011;43:1812–36. doi:10.1016/j.soilbio.2011.04.022.
- [42] Everson RC, Okolo GN, Neomagus HWJP, Dos Santos JM. X-ray diffraction parameters and reaction rate modeling for gasification and combustion of chars derived from inertinite-rich coals. *Fuel* 2013;109:148–56. doi:10.1016/j.fuel.2012.12.043.
- [43] Zhai M, Xu Y, Guo L, Zhang Y, Dong P, Huang Y. Characteristics of pore structure of rice husk char during high-temperature steam gasification 2016;185:622–9.
- [44] Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from *conocarpus* wastes. *Bioresource Technology* 2013;131:374–9. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.165.
- [45] Gai C, Guo Y, Liu T, Peng N, Liu Z. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41:3363–72. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.188.
- [46] Yao D, Hu Q, Wang D, Yang H, Wu C, Wang X, et al. Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst / support. *Bioresource Technology* 2016;216:159–64. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.011.
- [47] Fu P, Hu S, Xiang J, Yi W, Bai X, Sun L, et al. Evolution of char structure during

- steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk. *Bioresource Technology* 2012;114:691–7. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.072.
- [48] Zhang S, Chen Z, Cai Q, Ding D. The integrated process for hydrogen production from biomass : Study on the catalytic conversion behavior of pyrolytic vapor in gas e solid simultaneous gasification process. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41:6653–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.069.
- [49] Lahijani P, Zainal ZA, Mohamed AR, Mohammadi M. CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. *Bioresource Technology* 2013;144:288–95. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.059.
- [50] Bryan Woodruff R, Weimer AW. A novel technique for measuring the kinetics of high-temperature gasification of biomass char with steam. *Fuel* 2013;103:749–57. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.035.
- [51] López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde JL, Sanchez-Silva L. Comparison of the steam gasification performance of three species of microalgae by thermogravimetric-mass spectrometric analysis. *Fuel* 2014;134:1–10. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.051.
- [52] Zhang Y, Ashizawa M, Kajitani S, Miura K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. *Fuel* 2008;87:475–81. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.026.
- [53] Pacioni TR, Soares D, Domenico M Di, Rosa MF, Moreira R de FPM, José HJ. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. *Waste Management* 2016;58:221–9. doi:10.1016/j.wasman.2016.08.021.
- [54] Kasaoka S., Sakata Y. TC. Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam. *International Chemical Engineering* 1985:1985.
- [55] Di Blasi C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science* 2009;35:121–40. doi:10.1016/j.pecs.2008.08.001.
- [56] Mui ELK, Cheung WH, Lee VKC, McKay G. Compensation effect during the pyrolysis of tyres and bamboo. *Waste Management* 2010;30:821–30. doi:10.1016/j.wasman.2010.01.014.
- [57] Pineda DI. Modeling Biomass Gasification Surface Reactions : The Effect of Hydrogen Inhibition Fall 2014 2014.
- [58] Baloch HA, Yang T, Sun H, Li J, Nizamuddin S, Li R, et al. Parametric study of pyrolysis and steam gasification of rice straw in presence of K₂CO₃. *Journal Chem Eng* 2016;33:2567–74. doi:10.1007/s11814-016-0121-7.
- [59] Ahmed II, Gupta AK. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. *Applied Energy* 2010;87:101–8. doi:10.1016/j.apenergy.2009.08.032.
- [60] Wu H, Yip K, Tian F, Xie Z, Li C. [Wu] Evolution of Char Structure during the Steam Gasification of Biochars Produced from the pyrolysis of various mallee biomass components.pdf 2009:10431–8.
- [61] Wu S, Gu J, Li L, Wu Y, Gao J. The Reactivity and Kinetics of Yanzhou Coal Chars from Elevated Pyrolysis Temperatures During Gasification in Steam at 900–1200°C. *Process Safety and Environmental Protection* 2006;84:420–8. doi:10.1205/psep06031.
- [62] Xu Q, Pang S, Levi T. Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 1: Experimental investigation. *Chemical Engineering Science* 2011;66:2141–8. doi:10.1016/j.ces.2011.02.026.
- [63] Basu P. Chapter 2 – Biomass Characteristics. *Biomass Gasification and Pyrolysis*, 2010, p. 27–63. doi:10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7.

7. ARTIGO 2

Please check the marked (■) text passages carefully.

Suelem Daiane Ferreira¹
 Janaína Junges¹
 Gabriela Reginato
 Bassanesi²
 Ivan Pedro Lazzarotto²
 Eduardo Osório¹
 Marcelo Godinho^{2,*}

Investigation of the Structure of the Biochar Obtained by Slow Pyrolysis of Elephant Grass during Its Steam Gasification

A detailed evaluation of the structure of biochar from slow pyrolysis of elephant grass during its steam gasification was performed. The effects of surface area and inherent alkali and alkaline earth metal (AAEM) species on the reactivity of the biochar were investigated. Drastic changes in biochar structure occurred throughout the reaction, especially for low degrees of conversion. The BET surface area of the biochar increased significantly until the conversion reached 0.49, and there was a steep decrease at high degrees of conversion. The biochar showed a high AAEM concentration. The aromaticity of the biochar suggested an ordered carbon structure that can lower the reaction rate. The high syngas yield makes the process attractive for generation of renewable energy.

■ For editor only: License? ■

Keywords: AAEM, elephant grass, kinetics, steam gasification, syngas

Received: November 24, 2018; *revised:* September 09, 2019; *accepted:* September 11, 2019

DOI: 10.1002/ceat.201800680



Supporting Information
available online

1. Introduction

Being the only renewable source of fixed carbon, biomass has attracted considerable attention as a renewable energy source. Energy from biomass, a renewable and clean resource, stands out as a potential alternative to increase the energy independence of fossil fuels and minimize pollution of the environment [1].

The perennial elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) has a great potential as an energy crop, due to its high productivity, resistance to diseases, easy adaptability and propagation in different types of soils. Specifically in Brazil, this biomass production is about 30 tons per hectare and it has the potential to produce up to 1.2 Gt of charcoal and 2 Gt of bio-oils per year [2,3]. Recent studies have proved that this biomass is economically competitive, and of superb energy performance [3–5].

The steam gasification of biochar formed in pyrolysis processes has high a potential of producing hydrogen-rich gas and syngas (H_2+CO) [6–10]. The steam gasification (allothermal gasification) process has been attracting a lot of attention during the past decades because it can produce hydrogen-rich, high-heating value fuel gas [11]. Compared to other gasification agents, steam produces a gas with heating value ranging from 10–18 $MJ\cdot m^{-3}$, whereas in air gasification processes the heating value is 4–6 $MJ\cdot m^{-3}$ [12]. Air-steam

gasification has also been investigated as it makes the process cheaper [13]. Steam gasification of the biochar produces a syngas through the primary reaction (i.e. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) and the secondary water-gas shift reaction (i.e. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$), which can be used as a gaseous fuel for direct power generation and/or hydrogen production or still applied as a chemical feedstock for the synthesis of valuable chemicals [14]. The steam gasification process of biochars from different biomasses has been widely studied in the last years, and composition and yield of the syngas have been reported [1,6,15,16]. Perondi et al. (2017) [15] investigated steam gasification of biochar in a fixed-bed tubular reactor at 800, 850 and 900°C. According to the authors' findings, the presence of alkaline and alkaline earth metals (AAEM) in the biochar improves the performance of the steam gasification process. In addition, the maximum hydrogen reaction rate ($\approx 0.7 \text{ mmolH}_2/\text{min.gbiomass}$) was observed at 900°C, between 3–6 min [15]. Besides that, Ferreira et al. (2017) [3], studied the pyrolysis of elephant grass (400, 500 and 600°C) in a screw reactor, and the biochar produced was tested in the steam gasification process (800, 850, 900 and 950°C) in a fixed-bed reactor. The maximum reaction rate of hydrogen was observed at 900°C ($\approx 3.5 \text{ mmolH}_2/\text{min.gbiochar}$) and between 0–3 min [3].

Meanwhile, few studies have addressed the structure changes of biochar throughout the steam gasification process [14,17,18]. In addition, studies on the structural changes of biochar obtained from the pyrolysis of perennial grass throughout its steam gasification have not been reported in the literature. According to Umeki et al. (2012) [11], a numerical study showed that the behavior of heterogeneous reactions (pyrolysis and char gasification) is the most important factor to determine the syngas characteristics of steam gasification. Therefore, it is important to investigate how steam affects the behavior of the biochar reaction at high temperatures. However, it is hard to identify the effect of steam on each reaction that occurs during steam gasification because of its complexity, in which biochar gasification and gas phase reactions occur simultaneously. Various factors, such as the change of surface area, behavior of ash, and the change in carbonaceous structure participate in the rate of gasification reaction of biochar.

During the steam gasification process, biochar undergoes several changes in its structure. The biochar conversion is often the slowest step (the rate-controlling step) in the whole gasification process, so the conversion level of biochar in the gasification step is very important for the overall efficiency of the gasifier [14].

The steam gasification kinetics of chars from different biomasses has been investigated, and inorganic elements have significant influence on reaction kinetics [19,20].

Studies have shown that in the structure of biochar there is abundant inherent alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species, which can significantly influence gasification reactions acting as inherent catalysts in the biochar [13,16]. The abundant catalysts present in the biochars can alter the gasification reaction pathway, but such an alteration appears to have little effect on the evolution of the pore surface area, which increases significantly with conversion [17]. Therefore, it is essential to understand the importance of structure features of biochar formed during gasification for the development of biomass gasification technologies for energy.

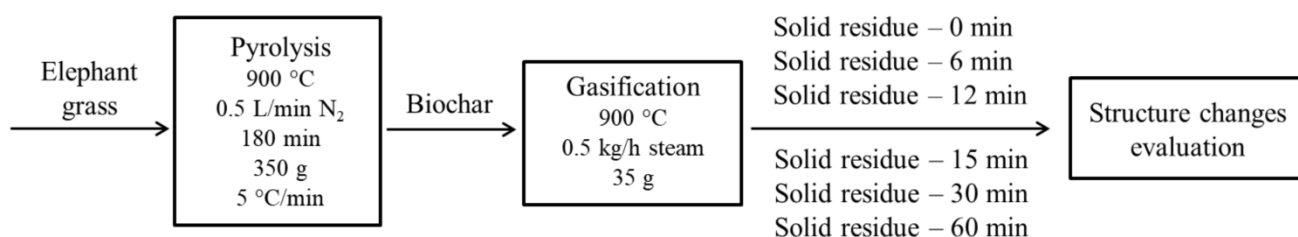
Hence, seeking to improve the knowledge about the biochar structure, the present study investigated the morphological (surface area/pore volume) and chemical (ultimate analysis/AAEM) changes on reactivity of elephant grass biochar during steam gasification. Furthermore, the kinetics of the gas-solid heterogeneous reactions was evaluated based on different models.

2. Materials and methods

2.1 Biomass sample

Biomass (elephant grass) was planted in a rural unit of the University of Caxias do Sul (geographic coordinates $-28^{\circ}81'44.13$ $-51^{\circ}42'55.94$), and was let to grow for 4 months. The sample was crushed and sieved to obtain a sample with particle sizes of 19 mm, dried in an oven at 105°C for 8 hours and used as a precursor to produce biochar. Figure 1 presents a flowchart of the main steps adopted in the present study.

Figure 1: The flowchart of the main steps adopted in the present study



2.2 Biochar preparation by pyrolysis

Pyrolysis of elephant grass was carried out in a fixed bed reactor (Sanchis, Brazil) and a complete description was given elsewhere [3]. The experiments for biochar preparation were performed at constant heating rate and holding time, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and 180 min, respectively. Final temperature (900°C), nitrogen flow ($0.5\text{ L}/\text{min}$) and the initial mass (350 g) were kept

constant in all the experiments. Biochar yield (Y) was determined in accordance to Equation (1).

$$Y(\%) = \frac{w_b}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

in which w_0 is initial mass of elephant grass fed into the reactor (g) and w_b is mass of biochar obtained after the pyrolysis reaction (g).

2.3 Biochar characterization

The ultimate analysis and proximate analysis of biomass and biochar were carried out according to ASTM D5373/02 and ASTM 1762, respectively. The aromaticity (f_a) of biochar was estimated according to Equation 2 [21].

$$f_a = -0.3864 \left(\frac{H}{C}\right)^2 - 0.0292 \left(\frac{H}{C}\right) + 0.9929 \quad (2)$$

Textural properties of the activated carbons were determined by N_2 adsorption/desorption isotherms at -196°C (77 K) in a surface area and porosimetry analyzer (Quantachrome Instruments, Nova 1200). Samples were outgassed under vacuum at 380°C for 20 h prior to testing. Surface area was determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET). The total pore volume was determined from the amount of nitrogen adsorbed at $P/P_0 = 0.99$. The *t*-plot method was applied to estimate micropore volume, and the mesopore volume was obtained by difference between micropore volume and total pore volume.

The higher heating value (HHV) was determined using an automatic isoperibolic calorimeter, following the ASTM D 5865 method. The heat capacity of the calorimeter was determined by burning a specified mass of benzoic acid in oxygen.

Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species were determined as follows. The species were mineralized by nitric-perchloric digestion. Sodium (Na) and potassium (K) were determined by flame spectroscopy. Calcium (Ca) and magnesium (Mg) were determined by atomic absorption spectroscopy.

2.4 Steam gasification of biochar

To investigate the properties/characteristics of biochar throughout the entire

gasification process, gasification experiments were carried out at 6, 12, 15, 30 and 60 min. The experiments were conducted in duplicate and its mean values are reported. The steam gasification of biochar was carried out, equally to pyrolysis, in a fixed bed reactor (Sanchis, Brazil) with steam as the gasifying agent. Such reactor is described in details elsewhere [3,15]. In each experiment, 35 g of biochar were fed into the reactor. During the reactor heating, a N₂ flow rate at 0.5 L/min was used, and when the final temperature (900°C) was reached, the nitrogen flow was changed to steam at 0.5 kg/h.

A preheater was maintained at 300°C upstream of the reactor to ensure the steam was fed into superheated condition (approximately 150°C). The steam was produced by a steam generator (boiler), which produces saturated steam at 7 bar pressure. There was a pressure-reducing valve downstream of the boiler to decrease steam at atmospheric pressure. The control of the steam flow was performed by a flow meter (0 to 2 kg/h) and the unreacted steam was condensed onto cold impingers. After the final gasification time had been reached, reactor was cooled down under N₂ flow.

Gas sampling was performed using collectors (bag) downstream of the impingers, and the gas volume was measured by a gas meter. The non-condensable gas analysis (H₂, CO, CH₄, CO₂) was performed by Gas Chromatograph (Dani Master GC), equipped with a Thermal Conductivity Detector (TCD). A capillary column Carboxen™ model 1006 (SUPELCO), with a length of 30 m, 0.53 mm internal diameter and 30 mm of film thickness was used. The calibration curves were previously constructed from gas standards. The analysis of hydrocarbons (C₂H₆/C₃H₈/C₃H₆/C₂H₂/C₃H₄/n-C₄H₁₀/iso-C₄H₁₀/C₄H₈) was carried out from a flame ionization detector (FID) and a capillary column of Agilent® Technologies was used. The lower heating value (LHV) of non-condensable gases was calculated by Equation 3 [22].

$$LHV \left(\frac{MJ}{Nm^3} \right) = \frac{[(CO \times 126.36) + (H_2 \times 107.98) + (CH_4 \times 358.18)]}{1000} \quad (3)$$

in which, CO, H₂ and CH₄ are the molar percentages of components of the product gas.

The cumulative molar gas yield i (n_i) by weight unit of samples was obtained from Equation 4.

$$n_i = \frac{1}{w_0} \sum_0^t \frac{V_i \cdot y_i}{0.0224} \quad (4)$$

in which n_i is the molar fraction of gas i (mol gas $i/\text{kg}_{\text{char}}$); w_0 is the initial mass of elephant grass fed into the reactor (kg); y_i is the molar fraction of gas i in the time t (mol gas i/mol gas); and V_i is the volume of non-condensable gas produced in the time t (Nm^3).

The molar rate of the gas i formation (r_i) was determined by Equation 5.

$$r_i = \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (5)$$

in which r_i is the molar rate (mol gas $i/\text{kg}_{\text{char}}/\text{min}$).

2.5 Biochar structure characterization

The conversion (X) in the gasification experiments was obtained according to the Equation 6.

$$X = \frac{w_c - w_{iw}}{w_c - w_r} \quad (6)$$

in which w_c is the initial mass of biochar fed into the reactor (g), w_{iw} represents the instantaneous mass (g) obtained at a given time t , and w_r is the mass of final solid residue obtained after gasification reaction (g).

The overall kinetics of char conversion may be measured by reactivity (R), as shown in the Equation 7 [23].

$$R = -\frac{1}{M} \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{1-X} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (7)$$

in which M is the mass of the organic portion of the sample, dM/dt is the conversion rate and X is the degree of conversion.

The retentions were calculated according to Equation 8.

$$\text{Retention}(\%wt) = \frac{(m_t, w_t)}{(m_0, w_0)} \times 100 \quad (8)$$

in which, m_0 and m_t represent the mass (g) of raw biochar and final solid residue obtained after gasification reaction, respectively. The mass fractions of species in raw biochar and solid residue were represented by w_0 and w_t , respectively.

3. Results and discussion

3.1 Elephant grass and biochar characterization

Biomass (elephant grass) and their respective biochar (B5180) characterization are presented in Table 1.

Table 1: Characterization of the biomass (elephant grass) and biochar from slow pyrolysis

| | Elephant grass | B5180 |
|---|----------------|-------|
| Ultimate Analysis (%wt) | | |
| C ^{daf} | 42.01 | 84.17 |
| N ^{daf} | 1.32 | 0.64 |
| H ^{daf} | 6.28 | 3.09 |
| S ^{daf} | 0.25 | 0.61 |
| O ^a | 50.14 | 11.49 |
| AAEM (g/kg) | | |
| K | 21.0 | 63.5 |
| Ca | 4.6 | 11.3 |
| Mg | 2.0 | 7.2 |
| Proximate analysis (%wt.; dry basis) | | |
| Volatile matter | 81.2 | 17.5 |
| Ash | 9.0 | 22.4 |
| Fixed carbon ^a | 9.8 | 60.1 |
| Aromaticity (f_a) | | |
| | - | 0.90 |
| Pyrolysis Yield (%) | | |
| | - | 27.53 |
| HHV (J/g) | | |
| | NA | 21.18 |
| Textural properties | | |
| BET (m ² /g) | NA | 27.83 |
| V _{total} (cm ³ /g) | NA | 0.029 |
| V _{micropore} (cm ³ /g) | NA | 0.005 |
| V _{mesopore} (cm ³ /g) | NA | 0.024 |

According to the ultimate analysis, a carbon-rich biochar was obtained in the pyrolysis process. Based on the pyrolysis yield, a low retention of N ($\approx 11\%$ wt.) was estimated, as well as a high retention of S ($\approx 56\%$ wt.) in biochar. According to Hanson et al. (2004) [24], most of the nitrogen in the biomass is in the form of proteins. The main nitrogen-containing gases in the biomass pyrolysis are hydrogen cyanide (HCN), ammonia (NH₃), and isocyanic acid (HNCO). Chen et al. (2012) [25] reported yields of char-N from fuel-N lower than 20% (% wt) for slow pyrolysis of different biomasses at 800°C. According to Johansen et al. (2011) [26], throughout the biomass pyrolysis, the organically associated S is released at low temperatures, while inorganic S is retained in the ash until the temperatures exceed approximately 900°C. Authors also reported that throughout the biomass pyrolysis there was

a volatilization of about 60% of the sulfur between 500-1100°C. Therefore, high retention of S in the char must be associated inorganic S (sulfates) in the elephant grass.

Mohammed et al. (2015) [27] reported H, N and O concentrations of 6.0, 1.0 and 44.1% w/w, respectively, while Lee et al. (2010) [28] reported concentrations of 5.9, 1.71 and 45.3% w/w, respectively, in the elephant grass. According to these authors, the concentration of S ranged from 0.1 to 0.4% m/m. The variations found in the ultimate and proximate analyzes can be related to the age of harvest and the region of culture.

It is well known that the alkali and alkaline-earth metals compounds (AAEM) have catalytic effects on gasification reactions, especially the potassium. It has been reported in the literature that elephant grass has a greater potassium concentration than other perennial grasses, as switch grass, miscanthus, and halophite grass [4]. According to the AAEM analysis the retentions of potassium, calcium and magnesium in the biochar were of 83.2%, 67.4% and 99.1%, respectively. Keow et al. (2005) [29] reported retentions of potassium, calcium and magnesium in the char from slow pyrolysis of biomass (sugar cane bagasse and cane trash) around 80% at 900°C. Authors also reported that difference in the cell structure between the biomasses may be partly responsible by the variation in the retention of AAEM.

As expected, there was a significant decrease of the volatile matter content (from 81.2 to 17.5%) and an increase of the fixed carbon (from 9.8 to 60.1%) in the biochar. A high ash content in the biochar was observed, as reported elsewhere [3]. The biochar presented an appreciable surface area (27.8 m²/g), as well as being predominantly formed by mesopores. Iman and Capareda (2012) [30] reported a surface area of 1.0 m²/g for a biochar produced from the slow pyrolysis of switch grass at 600°C.

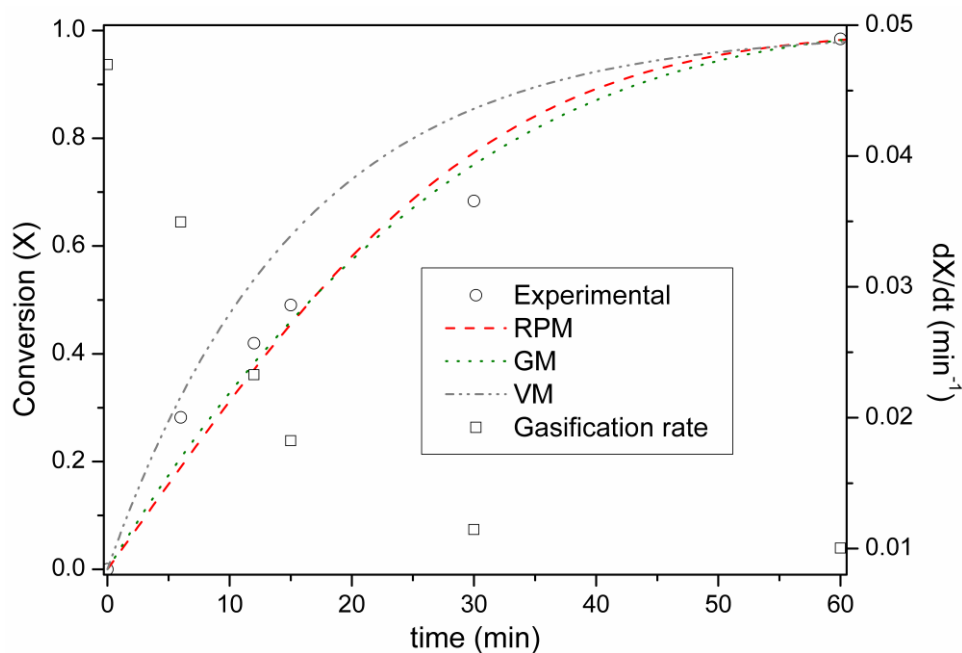
The textural properties, morphological structure and catalytic inorganic constituents of biochar play a key role in steam gasification. The biochar obtained from the slow pyrolysis of elephant grass at high temperatures has an inherently mesoporous structure. Di Blasi (2009) [23] claims in its review that micropores do not participate in the gasification reactions, and meso and macro pores increase the biochar reactivity. Besides, biochar presented a high AAEM concentration in its composition. It is a consensus in the literature the paramount role of AAEMs, mainly potassium, to increase reaction rates throughout the steam gasification. However, the aromaticity of biochar suggests an ordered carbon structure that can lower the reaction rates of steam gasification.

3.2 Reaction Models

The experimental data of conversion vs. reaction time obtained from the steam gasification were fitted from the following gas-solid kinetic models: volumetric model (VM), grain model (GM) and random pore model (RPM). Such models have been reported in the literature to describe the behavior of the reaction rate with the progress of the gasification reaction [31-33]. Kinetic models are described in more detail in the supplementary material.

Both models (VM and GM) consider that the reaction rate ranges linearly with the surface area of solid [34]. The RPM model was developed to overcome some limitations of previous models. Such model can describe the behavior of reactions with and without a maximum reaction rate with the progress of the reaction. The model can also predicted a maximum surface area ($X < 0.4$) throughout the gasification reaction [35]. Figure 2 shows the behavior of the conversion (X) and the steam gasification rates (dX/dt) of elephant grass biochar, as well as the fit of the gas-solid kinetic models to the experimental data.

Figure 2: Conversion and first derivative curve of biochar and the gas-solid kinetic models



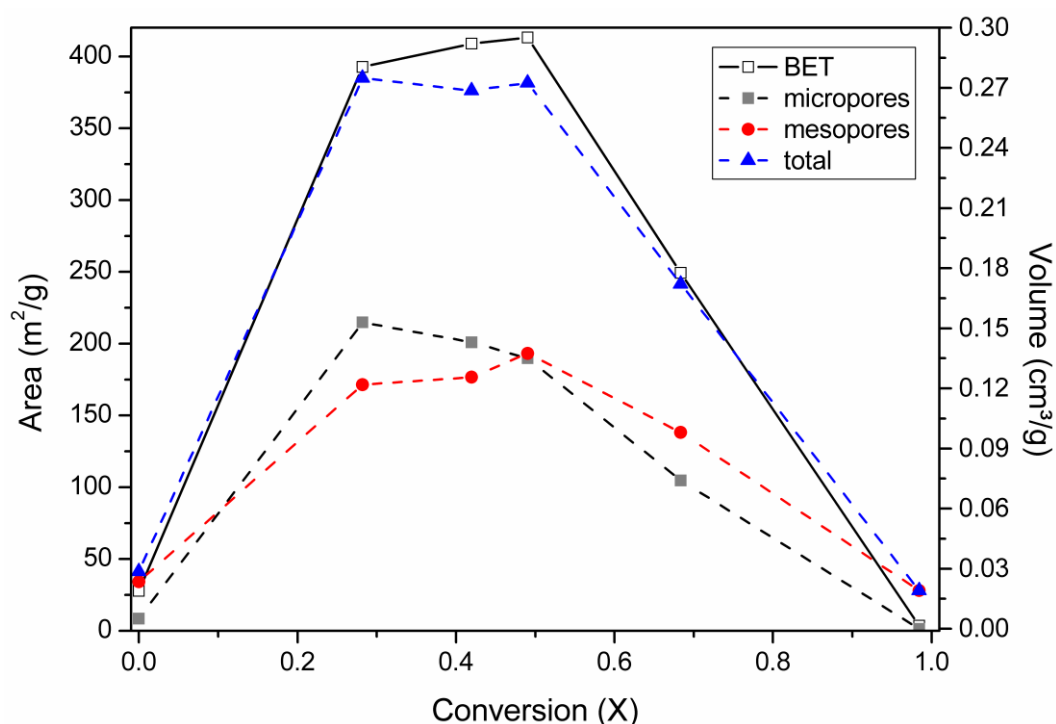
The reaction rate has a maximum ($\approx 0.047 \text{ min}^{-1}$) at the beginning of the reaction followed by a steep decrease up to 15 min. Afterwards, it decreases monotonically up to 30 minutes and finally the reaction rate is relatively constant, and can be considered insignificant between 30-60 min. Ferreira et al. (2017) [3] reported a similar behavior of the reaction rate with gasification reaction progress of the elephant grass char obtained from its pyrolysis at 500°C , with its maximum ($\approx 0.055 \text{ min}^{-1}$) occurring also at the beginning of the reaction ($t < 3$

min). Higher maximum reaction rates for steam gasification of biochar from different biomasses have been reported in the literature. Ahmed and Gupta (2011) [36] performed experiments of steam gasification of woodchips char at 900°C and obtained maximum reaction rates between 0.08-0.1 min⁻¹. Authors also observed that reaction rates tend to zero after approximately 22 min. Zhang et al. (2008) [33] evaluated the steam gasification reactivity of biochars derived from a wide range of biomasses. Biochar samples were produced at a heating rate of 10 °C/s and 900°C with 1 min soaking time, while steam gasification experiments were performed at 900°C. Authors reported maximum reaction rates between 0.06-0.3 min⁻¹. Although the elephant grass has high indigenous potassium concentration in its composition, its steam gasification rates are lower than those reported for other biomasses. According to Wigmans et al. (1983) [37], the potassium catalysis in carbon-steam reactions is basically controlled by the catalyst-carbon interaction. Activation of the catalyst occurs probably by breaking up of K–O–C bonds. Also according to the authors, part of the catalyst may be inactive in the steam gasification. This is probably occurring due to the formation of intercalate-type compounds, which makes part of the catalyst inaccessible for the gaseous reactants. Treatment at high temperatures leads to a partial loss of activity of the potassium-carbon system. This is caused by metal evaporation after the decomposition of surface oxide or by the formation of potassium ash compounds [38]. Such phenomena may have contributed to the reduction of the maximum steam gasification rates of the elephant grass biochar. It is well known that the presence of hydrogen inhibits the steam gasification rates of biochar. According to Matsumoto and Walker (1986) [39] hydrogen is seen to inhibit the catalysis of the C-H₂O reaction by K, Na and Ca. Hüttinger (1992) [40] reported that hydrogen inhibition results from 3 reactions: dissociative hydrogen adsorption ($C_f + 1/2 H_2 \leftrightarrow C(H)$), reverse oxygen exchange ($C(O) + H_2 \rightarrow C_f + H_2O$) and weak or “associative” hydrogen adsorption ($C_f + H_2 \leftrightarrow C(H)_2$), in which C_f is a free active gasification site. Fushimi et al. (2011) [41] pointed out that in the first period (when the mass of remaining biochar is smaller than 0.4) the inhibition effect of hydrogen on biomass biochar gasification is caused by the reverse oxygen exchange, while in the second period, the dissociative hydrogen adsorption on the char is the major inhibition of steam gasification of char. Therefore, high partial pressure of H₂ throughout the experiments must also have contributed to the decrease of the reaction rate. The experimental data were fitted more adequately by the RPM and GM models (Figure 2). The sum of squared errors (SSE) to both models was evaluated and similar values were obtained, i.e., 2.63 and 2.17 to RPM and GM models, respectively. The pore

structure parameter (ψ) obtained from RPM was 2.47, as well as reaction rate constants of random pore (k_{RPM}) and grain (k_{GM}) models were 0.031 min^{-1} and 0.037 min^{-1} , respectively. According to Fermoso et al. (2009) [42], when $\psi \rightarrow 0$ a constant decrease in the gasification rate with degree of conversion is predicted by the model, as observed in the experiments of steam gasification of elephant grass char.

The morphological structure of biochar also plays a key role on the reaction rate. Figure 3 shows the behavior of the textural properties of biochar throughout the steam gasification reaction.

Figure 3: Development of the biochar structure during the conversion

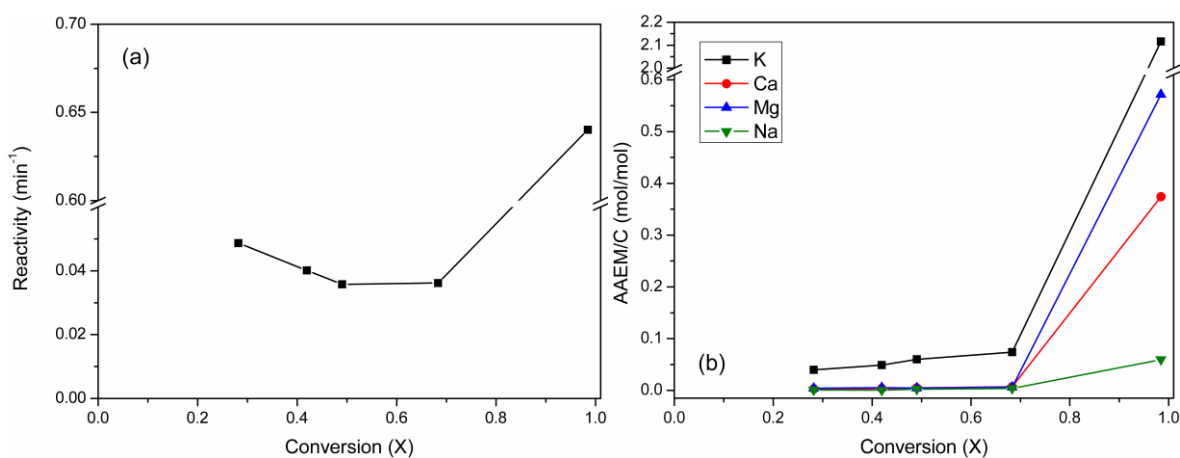


The BET surface area of the biochar is $27 \text{ m}^2/\text{g}$ and increased significantly ($392 \text{ m}^2/\text{g}$) when the conversion reached 0.28 (Figure 3). Afterwards, it remained relatively constant between 0.28-0.49 and there was a steep decrease at high conversions. Both the micropores and mesopores presented a behavior similar to that of the surface area. However, micropores (below 2 nm) probably do not participate of the steam gasification reaction [23]. The increase of surface area contributes to the raise of reaction rate, because new sites become available in the biochar. Therefore, decrease of reaction rate until 15 min indicates that effect of hydrogen inhibition was the rate-limiting step.

The reactivity as a function of biochar conversion can be seen in Figure 4a. At low conversion degrees there is a slight decrease in reactivity as reaction progress, while at

intermediate conversion degrees the reactivity remains constant. It is interesting to note that for high conversion degrees there is a significant increase in reactivity. Such behavior is also observed for the AAEM/C ratio (Figure 4b), indicating the paramount role of the AAEMs on reactivity of steam gasification. The increase of biochar steam gasification reactivity at high conversions has been reported in the literature [43–45]. Unlike AAEMs, silicon (Si) and phosphorus (P) have an inhibiting effect on steam gasification of biochar. However, a high K / (Si + P) mass ratio (circa 6) in elephant grass ash has been reported in the literature [27].

Figure 4: In which, (a) is the reactivity, and (b) is the ratio between AAEM and C



3.3 Changes in the chemical composition of biochars

Data from the ultimate analysis as a function of conversion degree are presented in the Table 2, which shows a decrease of carbon and hydrogen concentrations throughout the whole progress of gasification reactions. From mass balance an analysis of carbon and hydrogen retentions was carried out with progress of gasification. Such analysis indicated a linear relationship ($R^2=0.985$) ranging from 66.8% at 6 min to 0.57% at 60 min for carbon retention. Likewise, hydrogen retention was linear ($R^2 = 0.998$) throughout the gasification reaction, ranging from 74.3% at 6 min to 6.8% at 60 min. Oxygen concentrations had an unclear trend with progress of the reaction. Fu et al. (2012) [14] reported a similar behavior for steam gasification of biochars produced from rapid pyrolysis of rice husk. According to the authors, concentrations of O-containing groups in biochar undergo a very complex process, and steam has a key role on concentration of O-containing groups in the biochar. The H/C atomic ratio increases as gasification progresses. Such ratio is associated with C aromaticity of biochars [21]. The decrease of aromaticity (f_a) with progress of biochar conversion suggests a lower graphitization of the biochar structure.

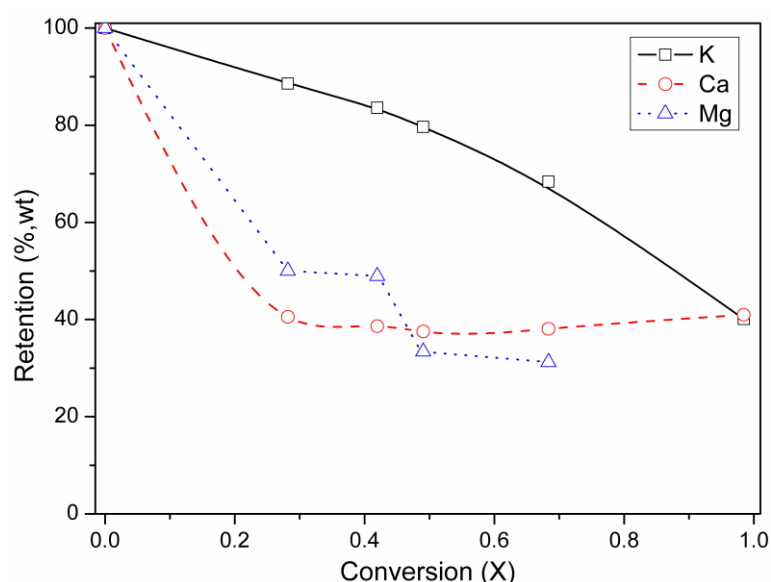
Table 2: Changes in the char chemical composition among the reaction time

| time (min) | X | C ^a | H ^a | N ^a | S ^a | O ^b | H/C | f _a | ash ^a |
|------------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|----------------|------------------|
| 0 | 0.00 | 65.29 | 2.40 | 0.50 | 0.47 | 8.91 | 0.44 | 0.90 | 22.43 |
| 6 | 0.28 | 56.28 | 2.30 | 0.26 | 0.29 | 6.92 | 0.74 | 0.76 | 33.94 |
| 12 | 0.42 | 50.11 | 2.23 | 0.28 | 0.26 | 3.97 | 0.94 | 0.62 | 43.14 |
| 15 | 0.49 | 42.45 | 2.06 | 0.38 | 0.20 | 8.31 | 1.09 | 0.50 | 46.59 |
| 30 | 0.68 | 39.71 | 1.95 | 0.27 | 0.21 | 1.46 | 1.35 | 0.24 | 56.39 |
| 60 | 0.98 | 1.73 | 0.76 | nd | Nd | 8.85 | 46.34 | Na | 88.65 |

a: dry basis; b: O=(100-C-H-N-S-ash)

nd: not determined; na: not applicable

The behavior of retention of AAEM species (K, Ca and Mg) as a function of conversion degree during steam gasification is shown in Figure 5. Potassium had very little volatilization at low conversions and afterwards its retention decreases steadily across the entire conversion range. Unlike potassium, calcium volatilization occurs at low conversions, and in the remainder of the steam gasification its volatilization is no longer observed. Magnesium has calcium-like behavior at low conversions, i.e., a high volatilization. However, at high conversions there is a further reduction in its retention.

Figure 5: Retention behavior of AAEM species as a function of conversion degree during steam gasification

Fu et al. (2012) [14] pointed out that the volatilization of K in the steam gasification of biochar can be attributed to the loss of O-containing structures from char, as well as the radicals (especially H radicals) originated from steam. Hai-bo et al. (2018) [46] carried out

experiments to evaluate release characteristics of AAEMs from rice straw biochar during gasification at 900°C using a fixed-bed reactor. According to the authors, the fraction of acid-soluble K decreased gradually with reaction time, whereas that of Ca and Mg increased first and then decreased rapidly. Such behavior is similar to that observed in the experiments performed with elephant grass biochar.

3.4 Gas composition

The performance data of the steam gasification process of biochar obtained with the pyrolysis of elephant grass are shown in Table 3. The data reported in Table 3 are mean values from the experiments conducted at 900°C and 60 minutes. Hydrocarbons with higher molar mass (C₂+) were not detected throughout the experiments.

Table 3: Performance data (yield) from steam gasification

| | |
|--|------------|
| Product gas (Nm³/kg_{char}) | 4.0 |
| H₂ (mol H₂/kg_{char}) | 128.2 |
| CO (mol CO/kg_{char}) | 10.6 |
| CH₄ (mol CH₄/kg_{char}) | Nd |
| CO₂ (mol CO₂/kg_{char}) | 37.2 |
| LHV (MJ/Nm³)* | 9.2 ± 0.57 |

nd: not detected

*mean value for all sampling times (6, 12, 15, 30 and 60 min)

The product gas yield (4.0 Nm³/kg_{char}) was high in comparison with those reported in the literature. Ferreira et al. (2017) [3] reported a gas yield of 2.26 Nm³/kg_{char} for steam gasification of elephant grass biochar at 900°C, in which biochar was obtained from pyrolysis of elephant grass at 500°C with a holding time of 33 minutes in a screw reactor. The conversion degree was of 0.68 at 30 minutes, while Ferreira et al. (2017) [3] reported a conversion degree greater than 0.9 at 30 minutes. In addition, biochar produced by Ferreira et al. (2017) [3] had a fixed carbon of 48.2% (dry basis), while fixed carbon of biochar obtained from the pyrolysis of the elephant grass at 900°C with a holding time of 180 min was 60.1% (dry basis). Such increase can be attributed to the release of oxygen-functional groups throughout the pyrolysis, being boosted with the increase in temperature and holding time [47]. Ning et al. (2018) [48] in biochar steam gasification from corncob reported a gas yield ranged from 1.98 at 3.53 Nm³/kg_{char} with or without catalysts, respectively. All the

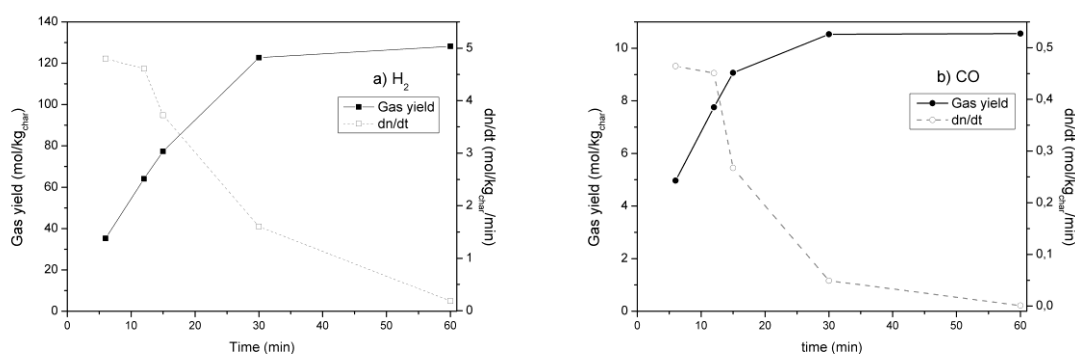
experiments were conducted at 900°C. According to Brewer et al. (2011) [49], an almost direct correlation was observed between the aromaticity of NMR and the fraction of the fixed carbon. An increase in the fixed carbon would indicate a greater aromaticity of the biochar, i.e., its structure becomes more ordered. The thermal annealing (holding time) leads to a significant change in the biochar reactivity. In the absence of catalytic species, the reduction in biochar reactivity is due to the ordering of the carbon structure induced by thermal annealing [50]. Therefore, the lowest conversion observed for steam gasification of biochar obtained from pyrolysis performed at 900°C and 180 minutes can be due to the ordering of the carbon structure. The lower conversion implies in a longer residence time of tar in biochar bed. Both the yields (hydrogen and carbon monoxide) increased about 85% from the values reported by Ferreira et al. (2017) [3]. The increase of both non-condensable gases (CO and H₂) indicates an intensification of the catalytic steam reforming reactions, since if the water-gas shift reaction was responsible for the increased hydrogen yield, there would be a consequent decrease of the carbon monoxide yield. In view of that, the non-detection of methane throughout the experiments also indicates its catalytic decomposition, according to the reaction 9.



The C–H bond in methane is one of the strongest aliphatic bonds, with a bond dissociation energy of 439 kJ/mol (KLINGHOFFER, 2013). Thus, the absence of hydrocarbons with higher molar mass (C₂+) in the gas phase may also be associated with its catalytic decomposition in the biochar active sites. In addition, it is possible to point out that steam gasification is close to its limit towards the production of hydrogen and carbon monoxide (syngas). The cumulative syngas yields obtained from steam gasification, as well as its molar rates are shown in Figure 6.

It is worth noting that both H₂ and CO yields tend to be insignificant after 30 minutes, although between 15-30 minutes, H₂ molar rate was faster than the CO rate; i.e., there was a more pronounced decrease in the CO yield. As expected, the maximum molar rate occurs at the beginning of the reaction for both gases. Zhang et al. (2017) (ZHANG; PANG; LEVI, 2017) reported that the H₂ yield becomes insignificant after approximately 25 min, while the CO yield significantly decreases after about 15 min, in the steam gasification of pine char at 950°C.

Figure 6: Syngas yields and molar rates, in which (a) H₂ and (b) CO



4. CONCLUSIONS

Biochar presented an inherent mesoporous structure, essential in the process of steam gasification, thus increasing its reactivity. There were drastic changes in the structure of biochar throughout the steam gasification as reaction proceeds, especially at low conversions. The high concentration of AAEM in the biochar, especially the potassium, increases the reaction rate, whereas the biochar aromaticity suggests an ordered carbon structure, that contributed for the decreases of the reaction rate of steam gasification. The maximum reaction rate 0.047min^{-1} occurs at the beginning of the reaction ($t < 3\text{min}$), tending to zero from the 30 minutes. Throughout the reaction, the surface area of the biochar increased, contributing to the increase of reaction rate because new sites became available in the biochar. At high conversions there was a significant increase in reactivity. The biochar aromaticity decreases with the progress of the reaction, which suggests a less graphitization. The steam gasification process of the biochar from the slow pyrolysis of elephant grass showed a high gas yield ($4\text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{biochar}}$), as a hydrogen-rich gas ($\approx 120\text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{biochar}}$). The data reported in this manuscript contribute to knowledge and development of biomass gasification technologies.

5. Acknowledgments

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and to the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq n° 161524/2015-0) for providing the scholarships; and to the University of Caxias do Sul (UCS).

Nomenclature

| Abbreviations | | Units |
|------------------|--|--------------------------------------|
| FID | flame ionization detector | |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller | |
| AAEM | alkali and alkaline earth metallic species | |
| HHV | higher heating value | |
| LHV | lower heating value | |
| TCD | Thermal Conductivity Detector | |
| Roman characters | | |
| dM/dt | conversion rate | |
| f_a | aromaticity (Equation 2) | - |
| FC | fixed carbon | %, w/w |
| LHV_{feed} | lower heating value of the biochar | MJ/kg |
| LHV_{gas} | lower heating value | MJ/Nm ³ |
| M | mass of the organic portion of the sample | |
| n_i | molar fraction of gas i | mol gas i /kg _{char} |
| R | Reactivity | min ⁻¹ |
| r_i | gas molar rate | mol gas i /kg _{char} /min |
| V_i | volume of non-condensable gas produced in the time t | Nm ³ |
| VM | volatile matter | %, w/w |
| w_0 | initial mass of elephant grass fed into the reactor | g |
| w_b | mass of biochar obtained after pyrolysis reaction | g |
| w_{iw} | instantaneous weight of the biochar (on each time) | g |
| X | degree of carbon conversion | |
| Y | biochar yield | % |
| Y_g | gasification product gas yield | Nm ³ /kg |
| y_i | molar fraction of gas i in the time t | mol gas i /mol gas |
| ΔHc^0 | the heat of combustion of each gas | J/mol |

6. References

- [1] G. Lopez, J. Alvarez, M. Amutio, A. Arregi, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy*, **2016**, 107, 493–501.
- [2] D. Juchelková, A. Corsaro, A. Hlavsová, H. Raclavská, *Fuel*, **2015**, 154, 380–390.
- [3] S.D. Ferreira, I.P. Lazzarotto, J. Junges, C. Manera, M. Godinho, E. Osório, *Energy Conversion and Management*, **2017**, 153, 163–174. doi:10.1016/j.enconman.2017.10.006.
- [4] D. De Conto, W.P. Silvestre, C. Baldasso, M. Godinho, *Bioresource Technology*, **2016**, 218, 153–160. doi:10.1016/j.biortech.2016.06.082.
- [5] V. Strezov, T.J. Evans, C. Hayman, *Bioresource Technology*, **2008**, 99, 8394–8399. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.039.
- [6] P.W. He, S.Y. Luo, G. Cheng, B. Xiao, L. Cai, J.B. Wang, *Renewable Energy*, **2012**, 37, 398–402. doi:10.1016/j.renene.2011.07.001.
- [7] W. Lan, G. Chen, X. Zhu, X. Wang, B. Xu, *Journal of the Energy Institute*, **2015**, 88, 151–156. doi:10.1016/j.joei.2014.05.003.
- [8] P. Parthasarathy, K.S. Narayanan, *Renewable Energy*, **2014**, 66, 570–579. doi:10.1016/j.renene.2013.12.025.
- [9] G.D. Southall, A. Khare, *Energy*, **2016**, 26, 134–149. doi:10.1016/j.scs.2016.05.009.

- [10] F. Wang, X. Zeng, Y. Wang, J. Yu, G. Xu, *Fuel Processing Technology*, **2016**, 141, 2–8. doi:10.1016/j.fuproc.2015.04.025.
- [11] K. Umeki, T. Namioka, K. Yoshikawa, *Fuel Processing Technology*, **2012**, 94, 53–60. doi:10.1016/j.fuproc.2011.09.023.
- [12] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Elsevier Inc., **2010**.
- [13] E. Roche, J.M. De Andrés, A. Narros, M.E. Rodríguez, *Energy*, **2014**, 115, (54–61.
- [14] P. Fu, S. Hu, J. Xiang, W. Yi, X. Bai, L. Sun, S. Su, *Bioresource Technology*, **2012**, 114, 691–697. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.072.
- [15] D. Perondi, P. Poletto, D. Restelatto, C. Manera, J.P. Silva, J. Junges, G.C. Collazzo, A. Dettmer, M. Godinho, A.C.F. Vilela, *Process Safety and Environmental Protection*, **2017**, doi:10.1016/j.psep.2017.04.029.
- [16] A. Sattar, G.A. Leeke, A. Hornung, *J. Biomass and Bioenergy*, **2014**, 69, 276–286. doi:10.1016/j.biombioe.2014.07.025.
- [17] H. Wu, K. Yip, F. Tian, Z. Xie, C.Z. Li, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 10431–10438. doi:10.1021/ie901025d.
- [18] M. Zhai, Y. Xu, L. Guo, Y. Zhang, P. Dong, Y. Huang, *Energy*, **2016**, 185, 622–629.
- [19] C. Dupont, S. Jacob, K.O. Marrakchy, C. Hognon, M. Grateau, F. Labalette, D. Da Silva Perez, *Energy*, **2016**, 109, 430–435. doi:10.1016/j.energy.2016.04.094.
- [20] M. Prestipino, A. Galvagno, O. Karlström, A. Brink, *Energy*, **2018**, doi:10.1016/j.energy.2018.07.205.
- [21] T. Wang, M. Camps-Arbestain, M. Hedley, *Organic Geochemistry*, **2013**, 69, 1–6. doi:10.1016/j.orggeochem.2013.06.012.
- [22] M. He, Z. Hu, B. Xiao, J. Li, X. Guo, S. Luo, F. Yang, Y. Feng, G. Yang, S. Liu, *Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 195–203. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.070.
- [23] C. Di Blasi, *Energy and Combustion Science*, **2009**, 35, 121–140. doi:10.1016/j.pecs.2008.08.001.
- [24] K.M. Hansson, J. Samuelsson, C. Tullin, L.E. Åmand, *Combustion and Flame*, **2004**, 137, 265–277. doi:10.1016/j.combustflame.2004.01.005.
- [25] H. Chen, Y. Wang, G. Xu, K. Yoshikawa, *Energies* **2012**, 5, 5418–5438. doi:10.3390/en5125418.
- [26] J.M. Johansen, J.G. Jakobsen, F.J. Frandsen, P. Glarborg, *Energy and Fuels*, **2011**, 25, 4961–4971. doi:10.1021/ef201098n.
- [27] I.Y. Mohammed, Y.A. Abakr, F.K. Kazi, S. Yusup, I. Alshareef, S.A. Chin, *Energies*, **2015**, 9, 3403–3417. doi:10.3390/en8053403.
- [28] M. Lee, W. Tsai, Y. Tsai, S. Lin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2010**, 88, 110–116. doi:10.1016/j.jaap.2010.03.003.

- [29] D.M. Keown, G. Favas, J.I. Hayashi, C.Z. Li, *Bioresource Technology*, **2005**, 96, 1570–1577. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.014.
- [30] T. Imam, S. Capareda, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2012**, 93, 170–177. doi:10.1016/j.jaap.2011.11.010.
- [31] J. Feroso, B. Arias, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2008**, 91, 779–786. doi:10.1007/s10973-007-8623-5.
- [32] S. Kajitani, S. Hara, H. Matsuda, *Fuel*, **2002**, 81, 2–6.
- [33] Y. Zhang, M. Ashizawa, S. Kajitani, K. Miura, *Fuel*, **2008**, 87, 475–481. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.026.
- [34] J. Szekely, J.W. Evans, *Chemical Engineering Science*, **1970**, 25, 1091–1107.
- [35] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, *AIChE Journal*, **1980**, 26, 379–386. doi:10.1002/aic.690260308.
- [36] I.I. Ahmed, A.K. Gupta, *Applied Energy*, **2011**, 88, 1613–1619. doi:10.1016/j.apenergy.2010.11.007.
- [37] T. Wigmans, R. Elfring, J.A. Moulijn, *Carbon*, **1983**, 21, 13–22. doi:10.1016/0008-6223(83)90150-1.
- [38] T. Wigmans, R. Elfring, J.A. Moulijn, *Carbon*, **1983**, 21, 1–12. doi:10.1016/0008-6223(83)90150-1.
- [39] S. Matsumoto, P.L. Walker, *Carbon*, **1986**, 40, 277–285. doi:10.1016/0008-6223(86)90228-9.
- [40] K.J. Hüttinger, W.F. Merdes, *Carbon*, **1992**, 30, 883–894. doi:10.1016/0008-6223(92)90011-K.
- [41] C. Fushimi, T. Wada, A. *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35, 179–185. doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.017.
- [42] J. Feroso, C. Stevanov, B. Moghtaderi, B. Arias, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2009**, 85, 287–293. doi:10.1016/j.jaap.2008.09.017.
- [43] F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, *Fuel*, **2002**, 81, 423–429. doi:10.1016/S0016-2361(01)00174-0.
- [44] N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, *Fuel*, **1996**, 75, 1505–1508. doi:10.1016/0016-2361(96)82641-X.
- [45] I.I. Ahmed, A.K. Gupta, *Applied Energy*, **2010**, 87, 101–108. doi:10.1016/j.apenergy.2009.08.032.
- [46] Z. Hai-bo, S. Qiang, W.U. Xing-yuan, Y.A.O. Qiang, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2018**, 46, 27–33. doi:10.1016/S1872-5813(18)30002-1.
- [47] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, N. Worasuwanarak, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 92, 99–105. doi:10.1016/j.jaap.2011.04.010.

- [48] S. Ning, S. Jia, H. Ying, Y. Sun, W. Xu, H. Yin, *Biomass and Bioenergy*, **2018**, 117, 131–136.
- [49] C.E. Brewer, R. Unger, K. Schmidt-rohr, R.C. Brown, *Bioenergy Research*, **2011**, 312–323. doi:10.1007/s12155-011-9133-7.
- [50] K. Yip, M. Xu, C.Z. Li, S.P. Jiang, H. Wu, *Energy and Fuels*, **2011**, 25, 406–414. doi:10.1021/ef101472f.
- [51] N. Klinghoffer, *Utilization of char from biomass gasification in catalytic applications*, Columbia University, **2013**.
- [52] Z. Zhang, S. Pang, T. Levi, *Renewable Energy*, **2017**, 101, 356–363. doi:10.1016/j.renene.2016.08.070.

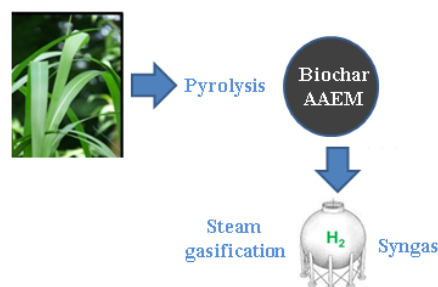
Conclusion for table of contents

Research Article: The steam gasification of biochar was investigated at 900°C, and a detailed evaluation of the biochar structure during steam gasification over the reaction time was also performed. Drastic changes in the biochar structure occurred throughout the reaction especially for low conversion levels. The biochar presented a high AAEM concentration in its composition. The result is a promising syngas for generation of renewable energy.

Steam Gasification of Biochar Derived from the Pyrolysis of Chrome-Tanned Leather Shavings

S. D. Ferreira, J. Junges, I. P. Lazzarotto, G. Bassanesi, E. Osório, M. Godinho*

Chem. Eng. Technol. 2019.



8. ARTIGO 3

Suelem Daiane Ferreira¹
Janaína Junges¹
Bianca Scopel¹
Christian Manera¹
Eduardo Osório¹
Ivan Pedro Lazzarotto²
Marcelo Godinho^{2,*}

Steam Gasification of Biochar Derived from the Pyrolysis of Chrome-Tanned Leather Shavings

Chromium-treated leather shavings are generated in large quantities by the leather industry. The biochar gasification from leather shavings leads to two main products, a hydrogen-rich syngas and a chromium-rich ash. Syngas has found different applications such as electricity generation and chemical manufacturing. The remaining ash potentially can be utilized, e.g., in stainless-steel production processes. The thermochemical conversion of biochar from chromium-tanned leather shavings via steam gasification was investigated. The cumulative gas yield and cumulative H₂ yield were determined as well as the total chromium as Cr₂O₃ in the remaining ash.

Keywords: Biochar, Chromium-tanned leather shavings, Steam gasification, Syngas

Received: November 16, 2018; *revised:* July 23, 2019; *accepted:* August 14, 2019

DOI: 10.1002/ceat.201800660

1. Introduction

In the last decades, efforts have been made to solve increasing environmental problems related to waste generation and natural resources consumption by many industrial activities. The leather industry generates a large amount of proteinaceous animal biomass wastes (hides and skins, fats, shavings and trimmings, buffing dust, process effluents, sludge, among others). It is estimated that the leather industry generates around 4 million tons of waste worldwide each year. Of every 1000 kg of raw hide, nearly 850 kg is generated as solid wastes in leather processing [1]. Globally, around 90% of this waste is discharged without any prior treatment due to the high cost of landfill disposal, which can harm the environment [2–5]. In Brazil, in 2005, about 195,000 tons of solid waste were generated by the tanning industry, from which 30–40% is made of leather shavings [6]. Therefore, it is possible to estimate that approximately 80,000 tons of chromium leather shavings are generated per year in Brazil. According to Manera et al. [7], approximately 3.2 million dollars are spent by the Brazilian tanning industry for disposal of chromium leather shavings per year. The most significant risk in disposing this sort of waste is the potential conversion of chromium (III) compounds into chromium (VI), which poses significantly higher toxicity levels [8]. The thermochemical conversion is an alternative to re-allocate these wastes.

Research on the thermochemical conversion of biomass and wastes has been gaining prominence, promising technologies for transforming this feedstock into products that can be used to generate energy, biofuels and chemicals. In 2000 the generation of electricity from biomass in Brazil was approximately 10 billion kilowatt-hours per year, while in 2010 it was around 30 billion kilowatt-hours per year. Such trend is observed in other countries, such as the United States, China, Japan and Germany. These numbers suggest that the electricity generated from biomass has significantly increased, and, therefore, a further development of biomass utilization for electricity and biofuels is required [9]. Gasification has been seen as an attractive process for the production of syngas ($H_2 + CO$). The gasification process can be conducted through different gasification agents such as air, steam, carbon dioxide, pure oxygen or even mixtures of these agents. The gasification agent plays a key role on the heating value of gas. Gasification, when performed with air as the gasification agent, produces a gas with heating value of 4-6 MJ m⁻³. Steam gasification processes, on the other hand, produce a H₂-rich gas with heating value of 10-18 MJ m⁻³ [10].

Steam gasification of biochar produced by pyrolysis is considered one of the most effective techniques for the production of syngas and the process has advantages, given that the removal of volatile matter during the pyrolysis of the biomass or waste reduces tar formation. In addition, as catalysts is not needed in this process, it becomes a cheaper option [9,11–13].

Studies propose alternatives to reuse leather waste. The use of biochar generated in the pyrolysis process of chromium-tanned leather wastes in metallurgical processes through the production of iron ore pellets has been suggested [14], as well as the application of activated carbon from leather waste for adsorption processes [7,15,16], or the use of the waste itself as an adsorbent [17,18]. Pyrolysis has also been evaluated as an alternative for the final disposal of leather waste [19]. In addition, the combustion performance of waste from shoe manufacturing and gaseous emissions in flue gas was investigated [20].

Few studies address the gasification of leather waste. Dudyn'ski, (2018) [21], developed a new gasification plant equipped with multilayer and multipoint hot air injection system to process leather waste and feathers. Bottom ash obtained from the gasification of tanned leather waste contains chromium oxide, whereas the one obtained from feathers is rich in phosphor. These components can be easily recovered and reused, closing one loop in circular economy. Midilli et al. [22] investigated the conversion of leather waste into combustible gases through air gasification using a throated downdraft gasifier. The concentration of combustible gases ranged around 11%, 20% and 2% to H₂, CO and C_xH_x,

respectively. Godinho et al. [23] reported the performance of a semi-pilot unit consisting basically of an *air blown downdraft gasifier*, an oxidation reactor and an air pollution control to process leather shaving wastes. According to the authors, the combustible gas generated in the downdraft gasifier had the following mean concentration (% mol): 6.1 of CO, 13.2 of CO₂ and 11.8 of CH₄. Only one study about gasification of leather waste derived biochar was reported in the literature [20]. However, the study addresses the structural characteristics of biochar throughout its CO₂ gasification process.

The purpose of this study was to investigate the production of syngas through the steam gasification of leather shaving derived biochar. In addition, the reaction rate throughout the entire process was quantified and the chromium mass balance was performed. This may clarify the chromium retention and its possible recovery in other processes.

2. Materials and methods

2.1 Feedstock and Pyrolysis Experiments

The leather shavings used in the present study were generated in the process of lowering tanned skins to chromium. The leather shavings were supplied by the tannery Peles Pampa (Brazil). The sample was initially oven-dried at 105 °C until constant mass for later use in the pyrolysis experiments. A complete characterization of the leather shavings and the char produced during pyrolysis is described by Manera et al. and Dettmer et al. [24,25]. The pyrolysis was carried out with approximately 3 kg of leather shavings in a semi-continuous pilot screw reactor at 450 °C. Detailed description of the screw reactor is available elsewhere [26]. The yields of pyrolysis products from leather shavings were 38.5 ± 5.3% (wt.) of biochar, 26.8 ± 7.7% (wt.) of bio-oil, and gas fraction was determined from the mass balance (34.7 ± 7.1 % wt.). The ash, carbon, total chromium as Cr₂O₃ and HHV on a dry basis of the leather shavings were 7.59 % (wt.), 42.12 % (wt.), 2.92 % (wt.) and 18.61 MJ kg⁻¹, respectively. For the biochar the values were 16.27 % (wt.), 52.62% (wt.), 5.45 % (wt.) and 22.05 MJ kg⁻¹ respectively. The analyses were conducted according to ASTM methods [27–30]. The chemical characterization of the bio-oil was carried out by gas chromatography-mass spectrometry (HP, GC/MS 6890/MSD5973), according to HP Chemstation software libraries 275 and Wiley 275 libraries. A capillary column HP-5MS (30 m x 250 mm) with film thickness of 0.50 mm (Hewlett Packard, Palo Alto, USA) was used. The bio-oil characterization identified nitrogen compounds (nitriles, piperazines), non-oxygenated

organic compounds (alkanes, alkenes, aromatics) and organic oxygenates (alcohols, phenols, ketones) as its major components.

2.2 Steam gasification

The biochar steam gasification was conducted at 800, 850, 900 and 950 °C in a fixed bed reactor (Sanchis, Brazil) with steam as gasifying agent. Such reactor is described in detail elsewhere [31,32]. In a typical run, 35 g of biochar with a mean diameter of 0.21mm (mesh 60) was placed inside the reactor. For such a diameter there are quite low diffusional limitations, and gasification is performed in a near-chemical regime [33]. Subsequently, the reactor was heated to achieve the desired final temperature with a nominal heating rate of 10 °C min⁻¹. During the heating, a N₂ flow rate of 0.5 L min⁻¹ was applied. When the final temperature was reached, the nitrogen flow was changed to steam at 0.5 kg h⁻¹ and, consequently, a superficial velocity of 0.12-0.14 m s⁻¹.

The reactor was kept at the final temperature (800, 850, 900 and 950 °C) for 60 min. The steam was produced by a steam generator (boiler), which produces saturated steam at 7 bar. However, the steam passes through a pressure reducing valve, and thus gasification occurred at atmospheric pressure. After 60 min of gasification, the reactor was cooled under an N₂ flow. The final conversion (X) in the gasification experiments was obtained according to Equation 1,

$$X = \frac{w_0 - w_f}{w_0 - w_{ash}} \quad (1)$$

in which w_0 is the initial mass of biochar fed into the reactor (g), w_f is mass remaining at the end of the experiment (g), and w_{ash} is the ash mass of the leather shaving-derived biochar (g).

The unreacted steam was condensed on cold bubblers and the non-condensable gases produced during the experiment were collected in different times (0, 3, 6, 9, 12, 15, 30, 45 and 60 min). Sampling of gases was performed by the use of collectors (trap). A gas meter was used to measure the volume of gas produced throughout the reaction.

Analyses of gas (H₂/CO/CH₄/CO₂) were performed by Gas Chromatograph (Dani Master GC brand), equipped with a Thermal Conductivity Detector. A capillary column Carboxen™ model 1006 (SUPELCO), with a length of 30 m, 0.53 mm internal diameter and 30 mm of film thickness was used. The calibration curves were constructed based on gas

standards. Analyses of hydrocarbons ($C_2H_6/C_3H_8/C_3H_6/C_2H_2/C_3H_4/n-C_4H_{10}/iso-C_4H_{10}/C_4H_8$) were carried out with a flame ionization detector (FID) and by using a capillary column of Agilent® Technologies. The cumulative gas yields and instantaneous total molar flow rate were determined according to the methodology proposed by Morin et al. [34]. All gasification experiments were conducted in duplicate and the mean values are reported throughout the manuscript.

The reactivity influence of mineral matter acting as catalysts in the steam gasification process was evaluated by applying the catalytic index (CI), given by equation (2), defined by Pacioni et al. [35], as the ratio of the sum of the fractions of catalytic inorganic elements (K, Ca, Mg, Na, Fe) to the sum of the fractions of inhibiting inorganic elements (Si, Al), as follows:

$$CI = \frac{K + Ca + Mg + Na + Fe}{Si + Al} \quad (2)$$

2.3 Ash characterization

The total chromium and chromium (VI) of the remaining ash was estimated according to ASTM D2807-93 and METHOD 3060A. This is the alkaline digestion procedure applied for extracting hexavalent chromium [Cr (VI)] from soluble, adsorbed, and precipitated forms of chromium compounds.

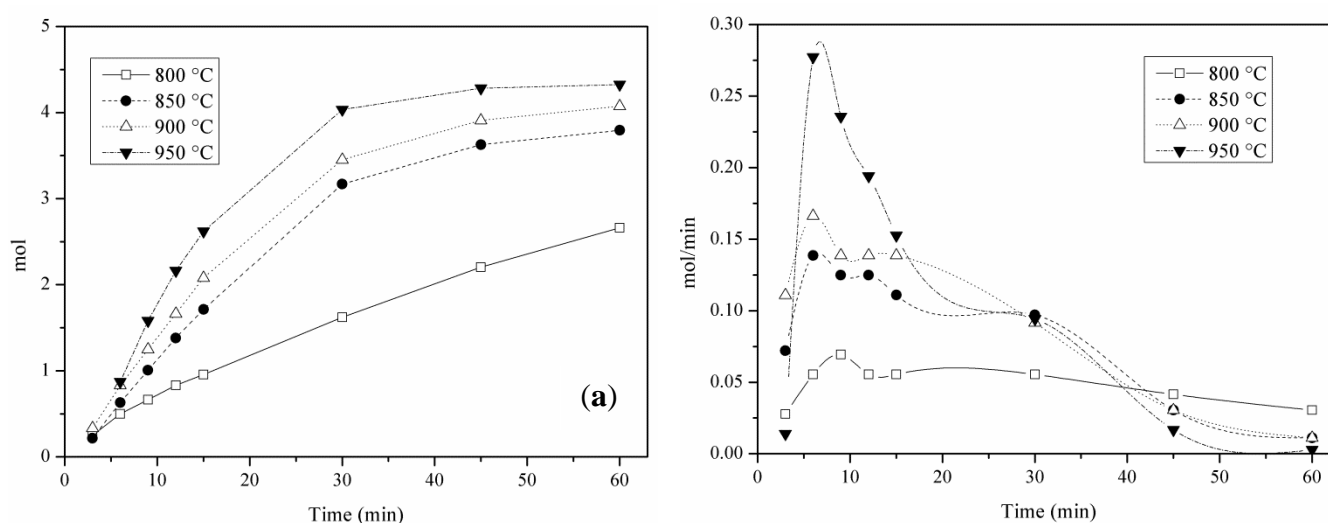
The ash characterization was performed with scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). SEM micrographs of the samples were obtained using a Shimadzu SSX-550 microscope. The ash powder samples were sprinkled on the surface of a carbon tape. Samples were sputter-coated with gold before imaging. X-ray diffraction (XRD) profiles were collected using a sample holder on a Shimadzu diffractometer (XDR-6000) with monochromatic Cu-K α radiation ($\lambda = 0.1542$ nm), and the generator was operated at 40 kV and 30 mA. Diffraction intensities were measured in the range of $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ in steps of 0.05° for 2 s per step ($1.5^\circ \text{ min}^{-1}$). Quantitative analysis of the larger elements in the ash from leather shavings was determined by XRF using a Rigaku (RIX 3100) wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer, with an Rh X-ray tube. The surface area, micropore surface area and pore volume were estimated by N_2 adsorption using Quantachrome Instruments (Nova 1200e) at 77 K. The surface area of the sample (degassed at 380 °C for 20 hours) was calculated in accordance with the BET method. The total pore volume was determined from the nitrogen amount adsorbed at $P/P^0 = 0.99$. The

t-plot method was applied to estimate the micropore volume, and the mesopore volume was obtained by calculating the difference between micropore volume and total pore volume.

3. Results and discussion

The cumulative gas yields (mol) and instantaneous total molar flow rate (mol/min) obtained by steam gasification are presented in figures 1 (a) and 1 (b), respectively.

Figure 1: (a) Cumulative gas yields (mol) e (b) Instantaneous total molar flow rate



The cumulative gas yields were 4.32 mol ($3.31 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ daf}$), 4.08 mol ($3.11 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ daf}$), 3.79 mol ($2.90 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ daf}$) and 2.66 mol ($2.03 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ daf}$) at 950 °C, 900 °C, 850 °C and 800 °C, respectively. At 950 °C the reaction rate decreases significantly after 30 min indicating the complete gasification of biochar. At 900 °C and 850 °C a decrease in the reaction rate after 30 min is also observed, while at 800 °C it is evident that there is no complete gasification of biochar at 60 min. Indeed, the final conversion (*X*) at 800 °C was 0.92, while for the other temperatures it was around 1.0. The cumulative yields of non-condensable gases can be seen in Table 1.

Table 1: Cumulative yields of non-condensable gases

| | H ₂ (mol) | H ₂ (Nm ³ kg ⁻¹ daf) | CO (mol) | CO (Nm ³ kg ⁻¹ daf) | CO ₂ (mol) | CO ₂ (Nm ³ kg ⁻¹ daf) |
|-------|----------------------|--|----------|--|--------------------------|---|
| 800°C | 1.60 | 1.22 | 0.15 | 0.11 | 0.89 | 0.68 |
| 850°C | 2.20 | 1.68 | 0.44 | 0.34 | 1.15 | 0.88 |
| 900°C | 2.63 | 2.01 | 0.27 | 0.21 | 1.15 | 0.88 |
| 950°C | 2.96 | 2.26 | 0.26 | 0.20 | 1.10 | 0.84 |

A negligible amount of methane (CH_4) and no hydrocarbons (C_xH_y) was detected throughout the steam gasification process. Zhang et al. [36] reported a cumulative gas yield of $4.55 \text{ L g}^{-1} \text{ daf}$, in which H_2 yield was $2.8 \text{ L g}^{-1} \text{ daf}$, CO yield was $0.75 \text{ L g}^{-1} \text{ daf}$ and CO_2 yield was $1.0 \text{ L g}^{-1} \text{ daf}$ for steam gasification of radiate pine char at $950 \text{ }^\circ\text{C}$. The cumulative gas yield ($4.55 \text{ L g}^{-1} \text{ daf}$) was slightly higher than that obtained in the steam gasification of the leather shavings biochar ($3.31 \text{ NL g}^{-1} \text{ daf}$).

The instantaneous total molar flow rate displayed a similar behavior at $850 \text{ }^\circ\text{C}$, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ and $950 \text{ }^\circ\text{C}$, thus indicating a significant raise at the start of gasification and peaking at 6 min. Afterwards, at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ and $900 \text{ }^\circ\text{C}$, there is a plateau between 9 and 15 min followed by a slight decrease until 30 min and finally a sharp decrease after 30 min. At $950 \text{ }^\circ\text{C}$, a fall from 6 min is observed, also followed by a sharp decrease after 30 min. Although at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a maximum occurred at 9 min, after this point the instantaneous total molar flow rate remained relatively constant up to 60 min. Morin et al. [34] performed the beech char gasification with steam in a fluidized bed reactor. Authors reported a similar behavior for the instantaneous total molar flow rate at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, i.e., a maximum around 10 min followed by a decrease throughout the extent of the reaction. Authors also reported a maximum instantaneous total molar flow rate at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ around $0.18 \text{ mol min}^{-1}$. Such maximum instantaneous total molar flow rate was reached only at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in the steam gasification of leather shaving-derived biochar.

Therefore, it is possible to affirm that the leather shaving char presented a similar performance to that obtained for lignocellulosic biomass biochar during steam gasification.

According to Guizani et al. [37], different char properties affect reactivity throughout the gasification process, such as its textural properties (porosity and pore size distribution), its structural properties related to the char carbonaceous structure and graphitization (ordering) and its chemical properties related to surface functional groups as well as the catalytic mineral species (*alkali* and *alkaline* earth metallic species-AAEM).

The leather shaving biochar has a surface area of $12.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore volume of $0.023 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [35]. Although leather shaving-derived biochar has a low surface area, it has been reported in literature that surface area increases with conversion, suggesting the formation of new pores and/or opening of closed pores as a result of steam activation during gasification [38].

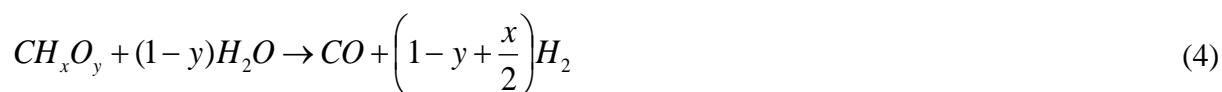
According to Brewer et al. [39], the aromaticity (f_a) of a biochar can be estimated from a correlation based in its proximate analysis (fixed carbon (FC) and volatile matter (VM)).

$$f_a = 1.08 \left(\frac{FC}{FC + VM} \right) + 0.02 \quad (3)$$

The proximate analysis of the leather shaving-derived biochar is available elsewhere [25]. Based on Equation (3) it was possible to estimate that the aromaticity of this biochar is 0.68, suggesting a non-ordered structure (low graphitization). The more ordered is the biochar structure, the lower is its reactivity [40]. Graphitization is associated with the loss of oxygen-functional groups and an ordering of the biochar.

The composition (% wt) of biochar ash from the X-ray fluorescence (XRF) analysis is the following: SiO₂-3.60, Al₂O₃-2.11, Fe₂O₃-0.81, MnO-0.26, MgO-1.54, CaO-2.80, Na₂O-13.52, K₂O-1.05, P₂O₅-0.97, SO₃-4.92, Cr₂O₃-67.92. The main components in the biochar ash showed the following trend: Cr₂O₃>Na₂O>SO₃>SiO₂>CaO>Al₂O₃. Such trend is associated with the tanning agent (basic chromium sulfate). The basic chromium sulfate is mainly a mixture of chrome-sulfate [Cr(OH)SO₄] and sodium sulfate [Na₂(SO₄)], containing chromium tri-oxide [Cr₂O₃] (26%) and Na₂(SO₄) < 26% with basicity of 33% [41]. Calcium is associated with the lime used in the liming and unhairing steps. The X-ray fluorescence (XRF) analysis shows that it is possible to determine that the catalytic index is 3.45. Pacioni et al. [35] reported a catalytic index ranging from 2-10 for different lignocellulosic biomasses.

A molar balance of the gasification of the leather shaving-derived biochar was conducted according to the methodology proposed by Morin et al. [34], which takes into account the following reactions:

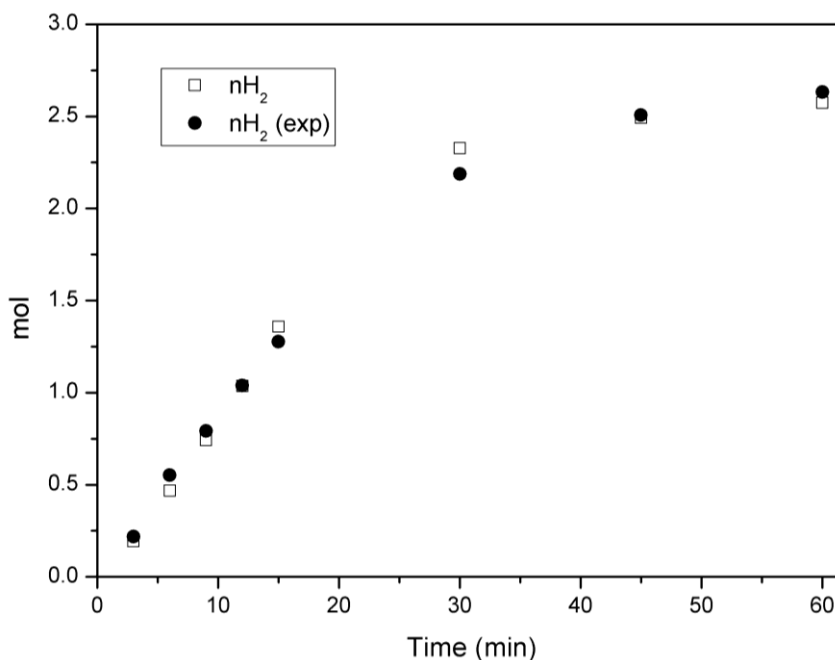


Considering the reaction rates of the above reactions, the cumulative yield of hydrogen can be obtained from Equation 6.

$$nH_2 = \left(1-y + \frac{x}{2}\right)nCO + \left(2-y + \frac{x}{2}\right)nCO_2 \quad (6)$$

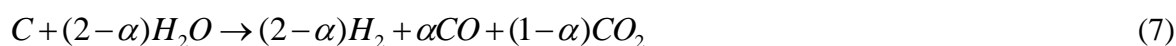
Considering the ultimate analysis of leather shaving-derived biochar, its molecular formula can be written as $\text{CH}_{0.75}\text{N}_{0.24}\text{S}_{0.01}\text{O}_{0.16}$. From the CO and CO_2 molar yields, the H_2 molar yield was estimated at 900 °C throughout the gasification process, as shown in figure 2.

Figure 2: Cumulative yield of hydrogen estimated at 900°C



The cumulative yield of hydrogen presented a suitable fit to the experimental data, suggesting that water gas (4) and water gas shift (5) reactions are governing steam gasification of leather shaving biochar.

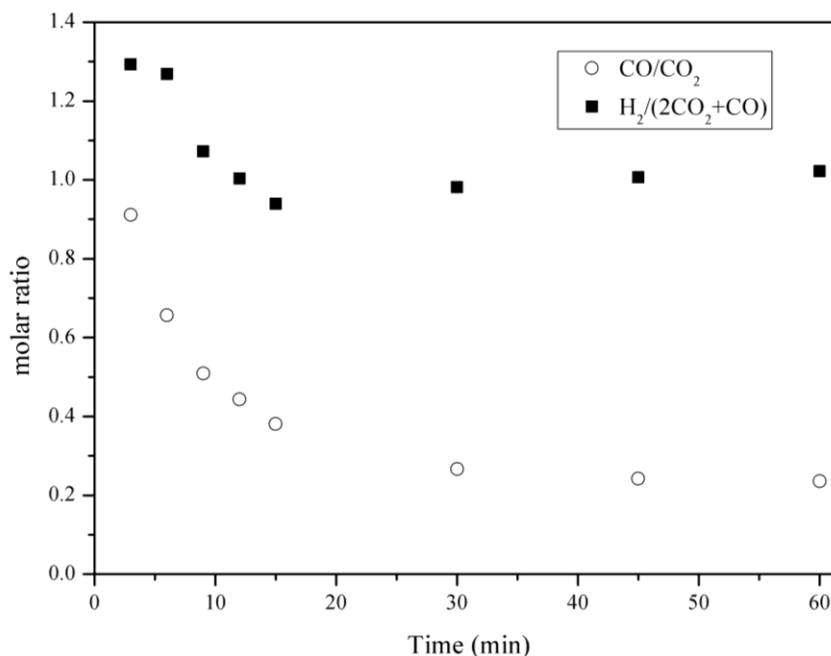
It is well known that alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species (K, Na, Mg and Ca) play a key role in catalyzing gasification processes. Wang et al. [42] proposed an oxygen transfer and intermediate hybrid mechanism of the catalytic biochar gasification with steam for understanding the experimental data regarding both kinetic behaviors and reaction selectivity. According to the authors, the overall gasification can be represented as follows in Equation 7:



The mechanism supposes that gasification selectivity towards the formation of CO and CO_2 is governed by the competition between the desorption of C(O) and the reaction of C(O) with catalyst-C. Two paramount parameters for evaluating the mechanism of the catalytic biochar gasification with steam are CO/CO_2 and $\text{H}_2/(2\text{CO}_2 + \text{CO})$ molar ratios.

Figure 3 shows the molar ratios at 900 °C throughout the steam gasification of leather shaving biochar.

Figure 3: Molar ratios at 900 °C throughout the steam gasification of leather shaving biochar



The maximum CO/CO₂ molar ratio occurs at the beginning of steam gasification and undergoes a fall until 15 min. Afterwards, it remains roughly constant in the whole extent of the reaction. Wang et al. [42] reported this same behavior for CO/CO₂ molar ratio in the catalytic steam gasification of biochar. According to the authors, as the carbon conversion increases, C(O) has a higher chance of reaction with catalyst–C because of the concentrated catalyst, resulting in an enhanced formation of CO₂ compared to the desorption of C(O). Therefore, due to the lower availability of AAEM catalytic species there is a higher release of CO at the beginning of the reaction and, consequently, a decrease in the CO/CO₂ molar ratio. The maximum H₂/(2CO₂+CO) molar ratio is observed also at the beginning of the gasification, and then decreases to close to one for longer reaction times. Higher H₂/(2CO₂+CO) molar ratios at low reaction times are also associated with a higher CO release at this stage of gasification. On the other hand, the H₂/(2CO₂+CO) molar ratio close to 1 from 15 min suggests that both water gas (4) and water gas shift (5) reactions occur in parallel in the steam gasification of leather shaving biochar.

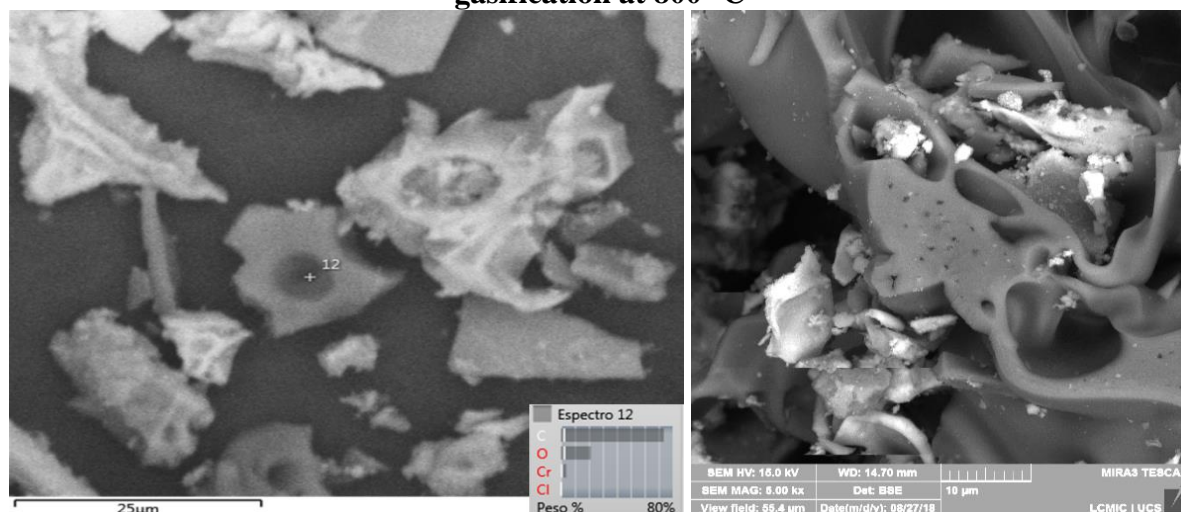
The negligible amount of methane, as well as the absence of hydrocarbons in the gas, suggest its cracking on the surface of the biochar. Klinghoffer et al. [43] demonstrated the catalytic activity of biochar for the decomposition of light hydrocarbons. The

decomposition of the methane occurs according to the reaction 8, with consequent formation of coke.



The C/O ratio is a suitable indicator to distinguish whether the carbon detected by EDS is associated with hydrocarbon cracking or whether it is the carbon of the biochar [43]. Figures 4 (a) and 4 (b) shows SEM images of the contained particles in the ash formed after the steam gasification at 800 °C. The high carbon concentration in the highlighted particle in fig. 4(a) is likely a result of coke deposition from the cracking of light hydrocarbons.

Figure 4: (a) SEM image result of coke deposition from the cracking of light hydrocarbons. (b) SEM image of the contained particles in the ash formed after steam gasification at 800 °C



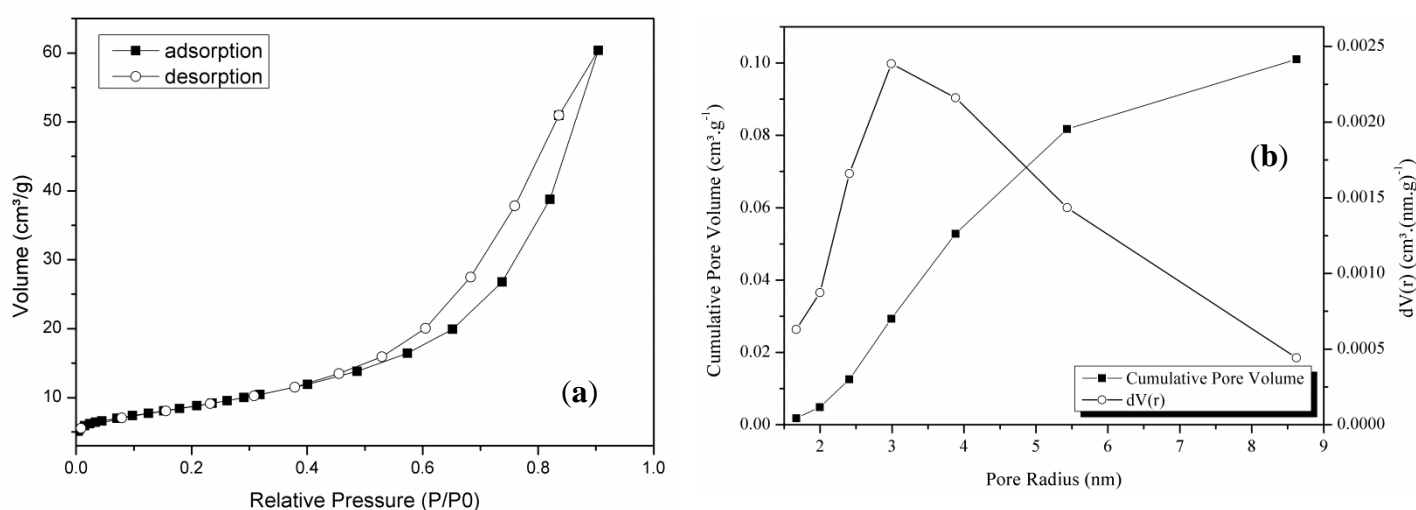
The porosity of the biochar clearly plays a role in its catalytic activity. It is well known that the surface functionalities are also important in determining the adsorption of molecules on carbon surfaces. Surface functionalities on carbon surfaces have been studied extensively, as they influence the catalytic properties of these materials. Imperfections or defects along the edge of the carbon matrix create highly active sites where other molecules, such as oxygen, nitrogen, hydrogen, or sulfur can adsorb, creating surface functionalities which are active for catalytic reactions [43].

Figure 5(a) shows adsorption/desorption isotherms, while Figure 5(b) shows pore size distribution, of the remaining ash at 900 °C. The surface area of the remaining ash at 900 °C was 31.52 m² g⁻¹, while its total pore volume was 0.101 cm³ g⁻¹. There was an increase

of both parameters in relation to those observed in the leather shaving-derived biochar. Similar behaviors have been reported in the literature. Fu et al. [44] observed an increase followed by a reduction of the biochar surface area with degree of reaction advancement. However, authors reported a char surface area of $6.83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, as well as a surface area of $64.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at a conversion of 93.9%. Alvarez et al. [45] also reported such behavior, i.e., surface areas of solids larger than char even at high conversions (above 80%).

According to the BDDT (Brunauer–Deming–Deming–Teller) classification, the isotherm displays a type IV behavior typical of mesoporous structures on a hyperbolic shape close to $P/P^0 = 1$ indicating a higher presence of macropores. For relative pressures higher than 0.45, a type IV hysteresis loop is observed, associated to slit-pores. As shown in Fig. 4 (b) macropores are clearly visible, as well as disordered and irregular slit-shaped pores. In the pore size distribution of the remaining ash (Fig. 5b) the pores are comprised mostly above a radius of 2 nm (mesopores). In addition, the major peak is around 3 nm.

Figure 5 (a): Adsorption/desorption ash isotherms at 900 °C (b): Pore size distribution of the remaining ash at 900 °C



During gasification, the steam enters the interior of the biochar, and the carbon falls off from the biochar after the reaction, thus forming larger pores. With the increase of the gasification temperature, ridges contact the steam and many macropores appear on the outer surface of the ash [46].

The XRD of the remaining ash of the steam gasification at different temperatures is shown in Figure 6. The following compounds were identified from the ashes spectrum: NaCl, KCl and Cr_2O_3 .

According to the XRD it is possible to observe that the intensity of KCl and NaCl peaks decreased with the increase of the gasification temperature, suggesting a higher volatilization of the salts. At 800-900 °C, vapor pressure of KCl is highly significant for evaporation. However, the compactness of the biochar is also one of the factors controlling the extent of evaporation of KCl from the biochar [47]. Authors observed an increase in the release of both chlorine and potassium when temperature of steam gasification of wheat straw biochar raised from 800 to 900 °C. It is known that an increase in this temperature range raises the surface area and pore volume of biochar, and, consequently, it becomes less compact, thus reducing the intraparticle diffusion resistance and facilitating the evaporation of volatile salts.

Figure 6: XRD of remaining ash at different temperatures

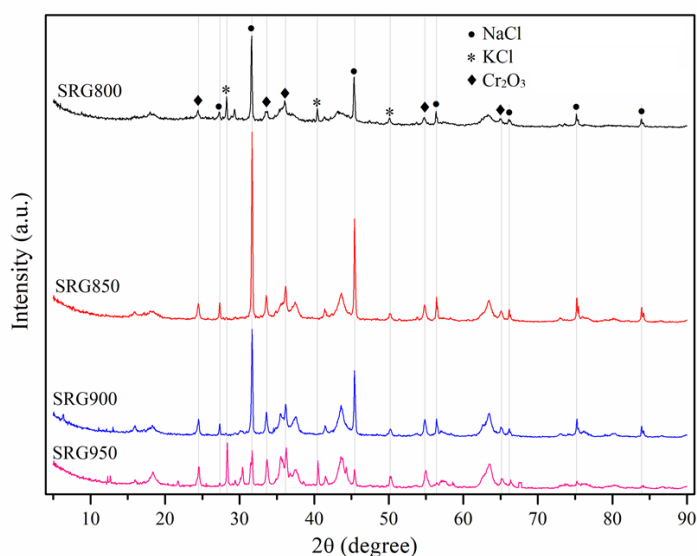
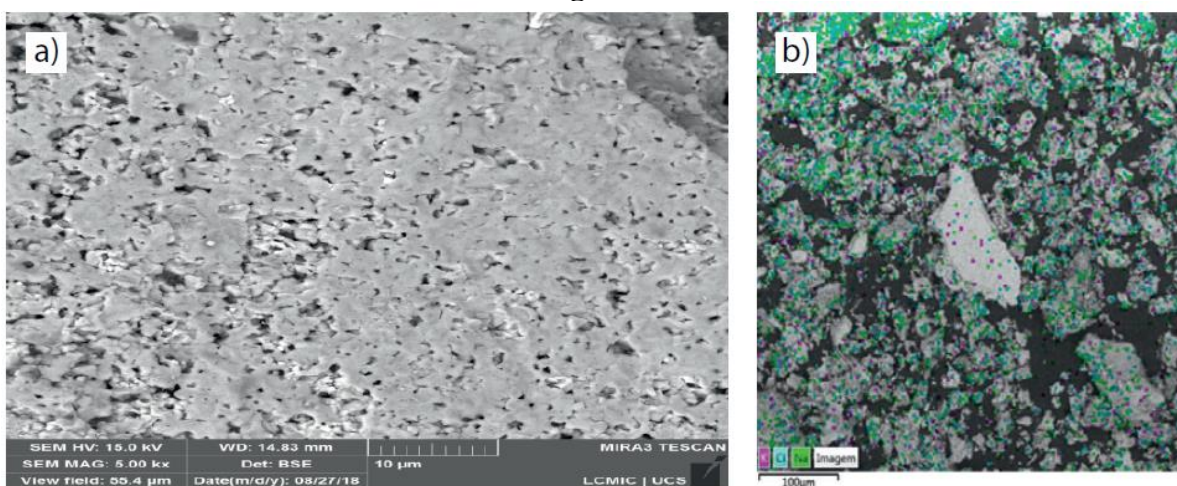
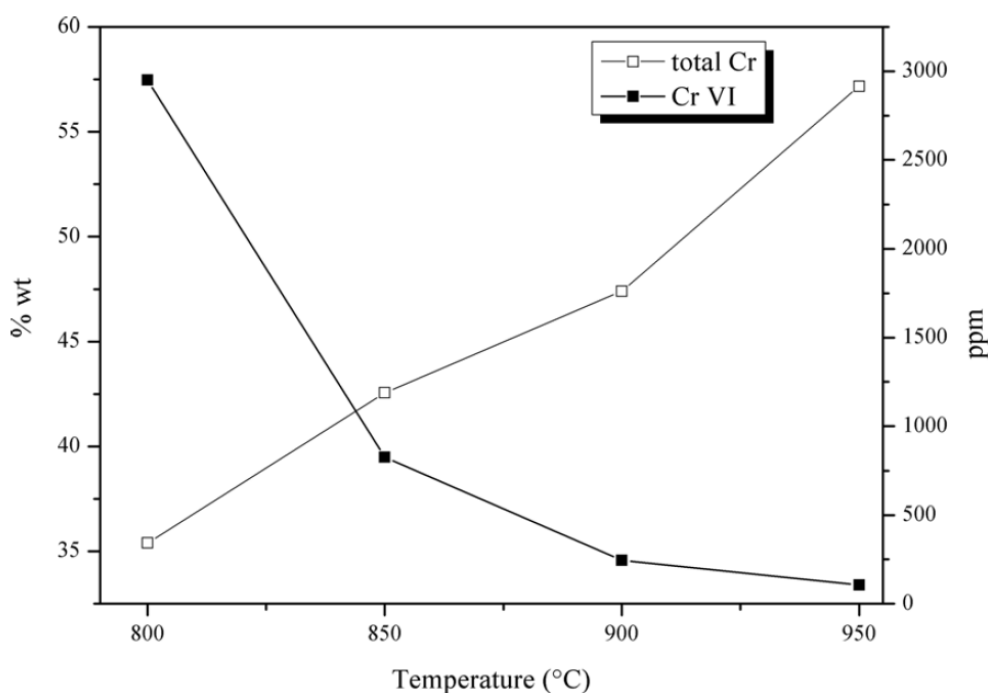


Figure 7: (a) SEM of remaining ash (b) EDS image of distribution of K, Cl and Na in remaining ash at 900°C



As shown in figure 7 (a), particles have a compact structure and smooth surface, exhibiting a sintering degree. At high gasification temperatures, pore size expands gradually, and the pore structures in the cross-section fuse and sinter, which reduces the amount of adsorption [46]. Ash sintering happens mainly due to the formation and melting of salts at elevated temperatures. As shown in figure 7(b), the EDS mapping of remaining ash confirms that both, K, Na and Cl dispersed well in the entire matrix.

Figure 8: Concentration profile of total chromium as Cr_2O_3 and Cr VI in the remaining ash



The total chromium concentration increases as the gasification temperature raises. Such behavior was expected due to the higher conversion of carbon to higher temperatures. An ash with a total chromium as Cr_2O_3 of 57% (wt) was obtained at 950°C. However, Cr VI concentration decreases by increasing the temperature, indicating its possible volatilization. It is worth noting that Cr VI concentration is not as significant, but to apply in the industry at a large scale, devices must be installed to avoid the release of Cr VI into the atmosphere.

4. CONCLUSIONS

Steam gasification of the leather shaving biochar was investigated at different temperatures. The biochar had a catalytic index of 3.45, suggesting that the mineral matter present in leather shavings has a catalytic activity in the steam gasification process. The steam gasification of leather shaving-derived biochar showed a cumulative gas yield ranging from

2.03 to 3.31 Nm³ kg⁻¹ (daf) at temperatures of 800 and 950 °C, respectively. From the steam gasification a hydrogen-rich syngas was generated, with a maximum yield of 2.26 Nm³ kg⁻¹ (daf) at 950 °C. The gas yields observed in the steam gasification indicated that leather shaving-derived biochar presented a similar performance to that obtained for lignocellulosic biomass biochar. The reaction rate was the most significant at $t < 30$ min at 950 °C, while at 800 °C the carbon conversion was not completed up to 60 min, exhibiting a final conversion of 0.92. For others temperatures the final conversion was around 1.0. The behavior of the H₂/(2CO₂ + CO) molar ratio suggests that after 15 minutes of reaction both water gas and water gas shift reactions are occurring in parallel in the steam gasification of leather shaving biochar. The analysis of the SEM images indicated a catalytic activity of the biochar for the decomposition of light hydrocarbons. The remaining ash from steam gasification of leather shaving-derived biochar had a surface area of 31.52 m² g⁻¹, with mesoporous and macroporous structures. A high chromium concentration (57.1 % wt.) as Cr₂O₃ was observed in the remaining ash of the gasification process, suggesting its potential for different applications as a substitute for chromium ore (chromite). The thermochemical conversion of leather wastes from steam gasification is a viable alternative for its application, generating a hydrogen-rich syngas and a chromium-rich ash.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and to the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq n° 161524/2015-0) for providing funding and to the University of Caxias do Sul (UCS).

Symbols used

| | | |
|------------------|-------|------------------|
| n | (mol) | cumulative yield |
| w ₀ | (g) | initial mass |
| w _f | (g) | final mass |
| w _{ash} | (g) | ash mass |
| X | (%) | final conversion |
| λ | (nm) | wave-length |

Abbreviations

| | |
|----------------|--|
| AAEM | <i>alkali</i> and <i>alkaline</i> earth metallic species |
| BDDT | Brunnauer–Deming–Deming–Teller |
| BET | Braunauer, Emmet e Teller |
| CI | catalytic index |
| daf | dry ash free |
| EDS | energy-dispersive X-ray spectroscopy |
| f _a | aromaticity |
| FC | fixed carbon |

| | |
|-----|------------------------------|
| FID | flame ionization detector |
| min | minute |
| SEM | scanning electron microscopy |
| VM | volatile matter |
| wt | Weight |
| XRD | X-ray diffraction |
| XRF | X-ray fluorescence |

5. References

- [1] J. Mushahary, M. Tech, *International Journal of Civil Engineering and Technology* (2017), 8, 1394–1401.
- [2] C. Cunha, J.A. Peixoto, D.R. De Souza, L. Pimenta, C. Romão, Z.S. Macedo, *Green Chemistry* **2016**, 18, 5342–5356. doi:10.1039/c6gc01562j.
- [3] J. Kong, Q. Yue, L. Huang, Y. Gao, Y. Sun, B. Gao, Q. Li, Y. Wang, *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 221, 62–71. doi:10.1016/j.cej.2013.02.021.
- [4] R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2012**, 98, 129–136. doi:10.1016/j.jaap.2012.08.010.
- [5] C. Liu, Y. Huang, L. Dong, L. Duan, L. Xu, Y., *Waste and Biomass Valorization*, **2018**, doi:10.1007/s12649-018-0476-6.
- [6] M. Godinho, Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [7] C. Manera, A.P. Tonello, D. Perondi, M. Godinho, *Environmental Technology (United Kingdom)* **2018**, 3330, 1–13. doi:10.1080/09593330.2018.1452984.
- [8] D.Q.L. Oliveira, M. Gonçalves, L.C.A. Oliveira, L.R.G. Guilherme, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 151, 280–284 doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.001.
- [9] P. He, S. Luo, G. Cheng, B. Xiao, L. Cai, *Renewable Energy*, **2012**, 37, 398–402. doi:10.1016/j.renene.2011.07.001.
- [10] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis, Elsevier Inc., 2010.
- [11] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, *Energy Conversion and Management*, **2006**, 47, 1004–1013. doi:10.1016/j.enconman.2005.06.003.
- [12] F. Wang, X. Zeng, Y. Wang, J. Yu, G. Xu, *Fuel Processing Technology* , **2016**, 141 2–8. doi:10.1016/j.fuproc.2015.04.025.
- [13] W. Lan, G. Chen, X. Zhu, X. Wang, B. Xu, *Journal of the Energy Institute*, **2014**, 88, 3–8. doi:10.1016/j.joei.2014.05.003.
- [14] A. Tôrres Filho, L.C. Lange, G.C.B. de Melo, G.E. Praes, *Waste Management*, **2016**, 48, 448–456. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.046.
- [15] I.C. Kantarli, J. Yanik, *Journal of Hazardous Materials journal*, **2010**, 179, 348–356. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.012.
- [16] L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, M. Gonçalves, D.Q.L. Oliveira, L.C.M. Costa, *Materials Letters*, **2008**, 62, 3710–3712, doi:10.1016/j.matlet.2008.04.064.
- [17] C.D. Le, S.T. Kolaczkowski, *Chemical Engineering Research and Design*, **2015**, 102, 389–398. doi:10.1016/j.cherd.2015.07.004.
- [18] J.S. Piccin, C.S. Gomes, L.A. Feris, M. Gutterres, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 183, 30–38. doi:10.1016/j.cej.2011.12.013.
- [19] A. G.M. Simioni, T.; Matos, E.; Bacca, V.; Perondi, D; Dettmer, *Journal of the American Leather Chemists' Association*, **2014**, 109, 342–352.
- [20] Y. Liu, C. Yuan, X. Xu, Y. Yang, D. Che, *Journal of Xi'an Jiaotong University*, **2015**, 49, 138–144. doi:10.7652/xjtuxb201506022.
- [21] M. Dudyn'ski, *Chemical Engineering Transactions*, **2018**, 65, 391–396. doi:10.3303/CET1865066.
- [22] A. Midilli, M. DOGRU.; G. AKAY.; C.R. HOWARTH, *Energy Sources*, **2004**, 8312, doi:10.1080/00908310490251855.

- [23] C. Godinho, Marcelo; Marcilio, N.; Vilela, Antônio; Masotti, L.; Martins, *Journal American Leather Chemists Association*, **2007**, 102, 182–190.
- [24] A. Dettmer, V.M. Bacca, G.C. Collazzo, E.L. Foletto, M. Godinho, S. Maria, *Journal of American Leather Chemists Association*, **2016**, 111, 325–333.
- [25] C. Manera, J.V. Poli, P. Poletto, S.D. Ferreira, A. Dettmer, P.R. Wander, M. Godinho, *Journal of the American Leather Chemists Association* **2016**, 111.
- [26] S.D. Ferreira, C.R. Altafini, D. Perondi, M. Godinho, *Energy Conversion and Management*, **2015**, 92, 223–233. doi:10.1016/j.enconman.2014.12.032.
- [27] ASTM D-5865 – American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Determination for Gross Calorific Value of Coal and Coke, **2012**.
- [28] ASTM D-5373 – American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, **2013**.
- [29] ASTM D-4239 - American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High – Temperature Tube Furnace Combustion, **2013**.
- [30] ASTM D-3176 – American Society for Testing and Materials – Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, **2009**.
- [31] D. Perondi, P. Poletto, D. Restelatto, C. Manera, J.P. Silva, J. Junges, G.C. Collazzo, A. Dettmer, M. Godinho, A.C.F. Vilela, *Process Safety and Environmental Protection*. **2017**, doi:10.1016/j.psep.2017.04.029.
- [32] S.D. Ferreira, I.P. Lazzarotto, J. Junges, C. Manera, M. Godinho, E. Osório, *Energy Conversion and Management*, **2017**, 153, 163–174. oi:10.1016/j.enconman.2017.10.006.
- [33] C. Guizani, F.J.E. Sanz, M. Jeguirim, R. Gadiou, S. Salvador, *Fuel Processing Technology*, **2015**, 138, 687–694. doi:10.1016/j.fuproc.2015.06.051.
- [34] M. Morin, S. Pécate, M. Hémati, *Chemical Engineering Research and Design*, **2017**, 131, 488–505. doi:10.1016/j.cherd.2017.09.030.
- [35] T.R. Pacioni, D. Soares, M. Di Domenico, M.F. Rosa, R. de F.P.M. Moreira, H.J. José, *Waste Management*, **2016**, 58, 221–229. doi:10.1016/j.wasman.2016.08.021.
- [36] Z. Zhang, S. Pang, T. Levi, *Renewable Energy*, **2017**, 101, 356–363. doi:10.1016/j.renene.2016.08.070.
- [37] C. Guizani, M. Jeguirim, R. Gadiou, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador, *Energy*, **2016**, 112, 133–145. doi:10.1016/j.energy.2016.06.065.
- [38] H. Wu, K. Yip, F. Tian, Z. Xie, C. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 41, 10431–10438.
- [39] C.E. Brewer, R. Unger, K. Schmidt-rohr, R.C. Brown, *Bioenergy Research.*, **2011**, 312–323. doi:10.1007/s12155-011-9133-7.
- [40] M. Asadullah, S. Zhang, Z. Min, P. Yimsiri, C. Li, *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 7935–7943. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.048.
- [41] R.C. Panda, S. Selvasekhar, D. Murugan, V. Sivakumar, T. Narayani, C. Sreepradha, *Journal of Cleaner Production*, **2016**, 111, 4854–4862. doi:10.1016/j.jclepro.2015.05.123.
- [42] J. Wang, M. Jiang, Y. Yao, Y. Zhang, J. Cao, *Fuel*. **2009**, 88, 1572–1579. doi:10.1016/j.fuel.2008.12.017.
- [43] N.B. Klinghoffer, M.J. Castaldi, A. Nzihou, *Fuel*. **2015**, 157, 37–47. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.036.
- [44] P. Fu, S. Hu, J. Xiang, W. Yi, X. Bai, L. Sun, S. Su, *Bioresource Technology*, **2012**, 114, 691–697. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.072.
- [45] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy Conversion and Management*, **2019** 181, 214–222.
- [46] M. Zhai, Y. Xu, L. Guo, Y. Zhang, P. Dong, Y. Huang, *Fuel*, **2016**, 185, 622–629.
- [47] P.A. Tchoffor, K.O. Davidsson, H. Thunman, *Energy and Fuels*, **2014**, 28, 6953–6965. doi:10.1021/ef501591m.

Conclusion for table of contents

Research Article: Char from leather shavings waste pyrolysis was gasified with steam. An alternative for low cost to produce a H₂-rich syngas. Four different gasification temperatures (800, 850, 900 and 950 °C) were studied. The influence of mineral matter on char reactivity was also evaluated. The result is a promising syngas for energetic purposes and chromium-rich ash.

Steam Gasification of Biochar Derived from the Pyrolysis of Chrome-Tanned Leather Shavings

S. D. Ferreira, J. Junges, I. P. Lazzarotto, B. Scopel, C. Manera, M. Godinho*, E. Osório

Chem. Eng. Technol. **2019**.



9. DISCUSSÃO GERAL

Nas 3 etapas desenvolvidas na presente tese o objetivo principal foi a produção de gás redutor a partir da gaseificação com vapor d'água do biochar. Na etapa 1 ocorreu uma completa caracterização da biomassa capim elefante, sendo que, as principais variações encontradas na biomassa comparada a outras biomassas relatadas na literatura estão relacionadas a região de cultivo e idade do corte.

A principal degradação da biomassa ocorre em torno de 380 °C com perda de aproximadamente 57% de massa, com base nesse dado, a degradação térmica da biomassa via pirólise no reator de rosca transportadora, ocorreu nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Devido a limitações do reator, é possível trabalhar de forma segura até a temperatura de 600 °C.

A produção de char diminui com o aumento da temperatura, isto é, a 400 °C o rendimento foi de 37,5% $m \cdot m^{-1}$, enquanto a 500 °C e 600 °C, os rendimentos de biochar reduziram para 29,9 e 25,6% $m \cdot m^{-1}$, respectivamente. O rendimento de bio-óleo permaneceu praticamente constante ao longo de todo o intervalo de temperatura (28 % $m \cdot m^{-1}$ a 30% $m \cdot m^{-1}$). O rendimento de gás não condensável aumentou com o incremento da temperatura, atingindo 44,7% a 600 °C. Dado comportamento está associado ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise e pela decomposição secundária do biochar a temperaturas mais elevadas. O biochar apresentou concentrações de carbono fixo de 43,6, 48,2 e 48,3%, bem como teores de cinzas de 27,2, 29,3 e 30,1% para as pirólises conduzidas a 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Também observou-se um aumento da aromaticidade do biochar com o incremento da temperatura de pirólise, ou seja, variou de 0,75-0,79 a 400 °C e de 0,93-0,95 a 600 °C. Tal incremento está associado a um aumento do alinhamento e da orientação da estrutura carbonácea com poucos defeitos. A análise de área superficial do biochar produzido via pirólise a 500 °C apresentou maior área superficial e de participação de microporos (21,41 $m^2 \cdot g^{-1}$ e 0,006 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente), enquanto a 600 °C não houve participação de microporos, demonstrando que os poros podem ter encolhido, fechado, acompanhado de seu colapso e fusão.

A análise cinética da gaseificação a vapor do biochar a 800 e 850 °C indicou que os modelos volumétrico e de grãos se ajustaram melhor aos dados experimentais, enquanto a 900 °C e 950 °C, o modelo volumétrico apresentou um ajuste mais adequado aos dados experimentais. Também foi observado que ocorreu uma mudança no regime de controle

cinético: cinética química nas temperaturas mais baixas (800-900 °C) e resistência difusional nas temperaturas mais elevadas (900-950 °C).

A máxima taxa de reação (dX/dt) na gaseificação a vapor do biochar ocorreu no início do processo de gaseificação ($t < 3$ min) e diminuiu após 12 min. No intervalo de 12 a 15 minutos houve um aumento na taxa de reação (dX/dt) a 900 e 950 °C, enquanto isso não ocorreu a 800 e 850 °C. Tal aumento a 950 °C deve-se provavelmente à formação de meso e macroporos e à exposição a metais alcalinos (catalisadores) presentes no biochar.

A máxima taxa de reação do hidrogênio foi observada nos seguintes intervalos: 6-9 min a 800 °C ($\approx 1,5 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{min} \cdot \text{gbiochar}^{-1}$), 3-6 min a 850 °C ($\approx 1,8 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{min} \cdot \text{gbiochar}^{-1}$), 0-3 min a 900 °C ($\approx 3,5 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{min} \cdot \text{gbiochar}^{-1}$) e 0-3 min a 950 °C ($\approx 4,6 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{min} \cdot \text{gbiochar}^{-1}$). Os resultados da etapa 1 da presente tese também mostram que com o aumento da temperatura, há um aumento significativo nos rendimentos de gás redutor ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Ao final de todos os ensaios de gaseificação as cinzas remanescentes fundiram-se junto a tela de proteção do reator, isso dificultou a coleta de dado sólido e as análises para sua caracterização, isso mostra que ao final de cada processo de gaseificação a conversão do carbono foi praticamente completa e o que resta são os metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Buscando aprofundar o conhecimento sobre a estrutura do biochar ao longo do processo de gaseificação com vapor d'água, na etapa 2 da tese foi investigada a produção do gás redutor ($\text{CO} + \text{H}_2$), as mudanças morfológicas (área de superfície e volume de poros) e químicas (análise elementar e metais alcalinos e alcalinos terrosos - AAEM) sobre a reatividade do biochar de capim elefante. Além disso, a cinética das reações heterogêneas gás-sólido foi avaliada.

Nesta etapa o biochar foi produzido a partir da pirólise do capim elefante a 900 °C com 3 horas de isoterma em um reator vertical de leito fixo. As principais características do biochar produzido no processo de pirólise foram a elevada concentração de carbono fixo (60,1%) e de cinzas (22,4%), com retenções de potássio, cálcio e magnésio de 83,2%, 67,4% e 99,1%, respectivamente. Ainda o biochar apresentou uma estrutura predominantemente formada por mesoporos e uma área superficial de $27,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, resultados promissores para o processo de gaseificação com vapor d'água, visto que, tem sido reportado que os microporos não participam das reações de gaseificação, enquanto os mesoporos e macroporos aumentam a reatividade do biochar.

A máxima taxa de reação (dX/dt) na gaseificação a vapor do biochar produzido pela pirólise a 900 °C também ocorreu no início da reação ($t < 3$ min), seguida por uma diminuição

acentuada até 15 minutos, diminuindo monotonicamente até 30 minutos e, entre 30 à 60 minutos, a taxa de reação mantem-se relativamente constante.

A área superficial do biochar ao longo da gaseificação com vapor d'água aumentou significativamente ($392 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) quando a conversão atingiu 0,28. Posteriormente, permaneceu relativamente constante entre 0,28-0,49 e ocorreu uma queda acentuada em elevadas conversões. O aumento da área superficial contribui para o aumento da taxa de reação, pois novos sítios catalíticos ficam disponíveis no biochar. Os modelos de poros aleatórios (RPM) e de grãos se ajustaram melhor aos dados experimentais do processo de gaseificação.

Elevadas concentrações de AAEM presentes no biochar, especialmente o potássio, aumentaram a taxa de reação, enquanto a aromaticidade do biochar sugere uma estrutura de carbono ordenada, que contribuiu para a diminuição da taxa de reação. Nas elevadas conversões houve um aumento significativo da reatividade. A aromaticidade do biochar diminui com o progresso da reação, o que sugere menor grafitização.

O potássio volatilizou em elevadas conversões, enquanto o magnésio e cálcio volatilizaram a baixas conversões. O processo de gaseificação com vapor d'água do biochar obtido a partir da pirólise lenta do capim elefante a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ mostrou um elevado rendimento de gás ($4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgbiochar}^{-1}$), com um gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono ($\approx 138 \text{ mol (H}_2\text{+CO)} \cdot \text{kgbiochar}^{-1}$).

Na etapa 3 (Ferreira et al., 2019a) da presente tese foi investigada a produção do gás redutor a partir da gaseificação com vapor d'água do biochar proveniente da pirólise de aparas de couro curtido ao cromo a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Também foi realizado um balanço de massa do cromo no processo de gaseificação a vapor.

O biochar foi produzido via pirólise em um reator de rosca transportadora ($450 \text{ }^\circ\text{C}$), apresentando uma concentração de cinzas, carbono e cromo total de 16,27%, 52,62% e 5,45% em massa, respectivamente. As características do biochar são significativas para o processo de gaseificação com vapor d'água, comparado ao biochar produzido na primeira etapa da tese.

O biochar proveniente das aparas de couro apresentou um índice catalítico de 3,45, sugerindo que a matéria mineral presente em sua estrutura pode contribuir para a atividade catalítica do seu processo de gaseificação com vapor d'água. A aromaticidade do biochar foi de 0,68, sugerindo uma estrutura não ordenada e de baixa grafitização.

Na gaseificação com vapor d'água do biochar proveniente das aparas de couro obteve-se um rendimento de gás cumulativo de 3,31, 3,11, 2,9 e 2,03 $\text{Nm}^3 \cdot \text{kgbiochar}^{-1}$ para as temperaturas de 950, 900, 850 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Na gaseificação com vapor d'água a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a conversão (X) foi de 0,92, indicando que a reação não foi completa nessa

temperatura. Para as demais temperaturas 850, 900 e 950 °C a conversão ficou em torno de 1, indicando que a reação foi completa.

As propriedades texturais do biochar apresentaram uma área superficial BET de 12,8 m²·g⁻¹ com volume total de poros de 0,0023 cm³·g⁻¹, enquanto as cinzas remanescentes do processo de gaseificação com vapor d'água a 900 °C apresentaram 31,52 m²·g⁻¹ e volume total de poros de 0,101 cm³·g⁻¹.

A concentração total de cromo aumenta com o incremento da temperatura de gaseificação. Esse comportamento era esperado, devido à maior conversão de carbono para temperaturas mais altas. Uma cinza com cromo total (como Cr₂O₃) de 57% (massa) foi obtida a 950 °C. No entanto, a concentração de Cr VI diminuiu com o aumento da temperatura, indicando sua possível volatilização.

As três etapas apresentadas produziram um gás redutor com potencial aplicação para fins siderúrgicos, a Tabela 14 apresenta os principais resultados dos processos de gaseificação com vapor d'água a 900 °C para os diferentes biochar.

Tabela 133- Principais resultados dos processos de gaseificação de biochar com vapor d'água a 900 °C.

| Biomassa | Rendimento gás seco (Nm ³ ·kgbiochar ⁻¹) | Rendimento H ₂ (mol· kgbiochar ⁻¹) | Rendimento CO (mol· kgbiochar ⁻¹) | Conversão (X) a 30 minutos | H ₂ +CO | H ₂ /CO |
|---|--|--|--|----------------------------|--------------------|--------------------|
| Capim elefante ¹ | 2,26 | 73,93 | 6,20 | >0,9 | 80,13 | 11,92 |
| Capim elefante ² | 4,00 | 128,2 | 10,55 | 0,68 | 138,75 | 12,15 |
| Aparas de couro (leather shavings) ³ | 2,61 | 75,14 | 7,71 | n.d* | 82,85 | 9,75 |

¹biochar obtido a partir da pirólise a 500 °C em reator de rosca transportadora (*screw reactor*). Gaseificado com vapor d'água em reator de leito fixo vertical a 900 °C. ² biochar obtido por pirólise a 900 °C em reator de leito fixo vertical. Gaseificação com vapor d'água em reator de leito fixo vertical a 900°C. ³biochar obtido a partir da pirólise a 450 °C em reator de rosca transportadora (*screw reactor*). Gaseificação com vapor d'água em reator de leito fixo vertical a 900 °C. * n.d não determinado.

Como observa-se na tabela 14 o rendimento de gás seco, hidrogênio e monóxido de carbono foi mais elevado para o processo de gaseificação com vapor d'água do biochar². Entretanto, o biochar² é menos reativo que o biochar¹, ou seja, sua conversão (X) em 30 minutos de reação é 0,68, enquanto o biochar¹ obteve uma conversão superior a 0,9 em 30 minutos de reação. Tal comportamento pode ser justificado pela maior concentração de carbono fixo do biochar².

O biochar³ produziu um rendimento de gás redutor (H_2+CO) mais elevado que o biochar¹ e inferior ao biochar², bem como a razão H_2/CO foi inferior aos demais biochars^{1e2}.

Os resultados apresentados na Tabela 14 comprovam que o gás produzido a partir da gaseificação com vapor d'água do biochar, gás esse, rico em H_2 e CO são promissores para aplicar diretamente em processos de redução direta a gás do minério de ferro, assim como proposto pelos programas ULCOS, COURSE 50, HyL e o Midrex, podendo ser aplicado diretamente como gás redutor, sem necessitar da reforma catalítica do gás natural.

O gás redutor obtido nas 3 etapas da presente tese tem potencial para processos de redução do minério de ferro, pois a razão H_2/CO está dentro dos limites estabelecidos na literatura, ou seja, $3,1 \leq H_2/CO \leq 13,3$ (CHEN et al., 2012b). A utilização deste gás para a redução do minério de ferro pode substituir a utilização de gás natural ou carvão como agentes redutores, diminuindo o consumo de combustíveis fósseis, e conseqüentemente neutralizando as emissões de CO_2 .

10. CONCLUSÕES

A presente pesquisa atingiu todos os objetivos propostos, avaliando qualitativamente a conversão termoquímica da biomassa capim elefante e aparas de couro por meio do processo de pirólise e gaseificação não catalítica com vapor d'água do biochar.

A temperatura de pirólise, influenciou nas propriedades químicas e morfológicas dos biochars e conseqüentemente na produção de gás redutor.

Os resultados também mostram que, com o aumento da temperatura de gaseificação com vapor d'água do biochar ocorre um aumento significativo nos rendimentos de gás seco, hidrogênio e monóxido de carbono. Portanto, os dados obtidos neste estudo podem contribuir para o desenho e a análise econômica dos processos de gaseificação de biochar em escala comercial.

Ambas as biomassas produziram um gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono, com potencial para utilização em processos de redução direta a gás do minério de ferro, podendo assim, reduzir o consumo de combustíveis fósseis no setor siderúrgico.

11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta tese fazem-se algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, como:

- Conduzir ensaios de pirólise e na sequência iniciar a gaseificação com vapor d'água;
- Utilizar biochars como catalisadores em processos de gaseificação com vapor d'água da biomassa in natura;
- Estimar a quantidade de gás redutor necessário para reduzir a Fe o minério de ferro e a influência da temperatura nesse processo;
- Avaliar a redução direta do minério de ferro a partir do gás redutor gerado;

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. **Applied Energy**, v. 87, n. 1, p. 101–108, 2010.
- AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide. **Applied Energy**, v. 88, n. 5, p. 1613–1619, 2011.
- AL-WABEL, M. I. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- ALVAREZ, J. et al. Evolution of biomass char features and their role in the reactivity during steam gasification in a conical spouted bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 181, n. December 2018, p. 214–222, 2019.
- ARIYAMA, T.; SATO, M. Optimization of Ironmaking Process for Reducing CO₂ Emissions in the Integrated Steel Works. v. 46, n. 12, p. 1736–1744, 2006.
- ASADULLAH, M. et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7935–7943, 2010.
- ASADULLAH, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 201–215, 2014.
- ASTM D-3176 – American Society for Testing and Materials – Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, 2009. p. 3176, 2009.
- ASTM D-4239 - American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High – Temperature Tube Furnace Combustion, 2013. , 2013.
- ASTM D-5373 – American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, 2013. , 2013.
- ASTM D-5865 – American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Determination for Gross Calorific Value of Coal and Coke, 2012. , 2012.
- BABICH, A.; SENK, D.; FERNANDEZ, M. Charcoal Behaviour by Its Injection into the Modern Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 50, n. 1, p. 81–88, 2010.
- BALIBAN, R. C. et al. Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquids via Fischer–Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies. **Computers & Chemical Engineering**, v. 47, p. 29–56, 2012.
- BALOCH, H. A. et al. Parametric study of pyrolysis and steam gasification of rice straw in presence of K₂CO₃. **Journal Chem. eng.**, v. 33, n. 9, p. 2567–2574, 2016.

- BANON, E., MARCILLA, A., GARCIA, A.N., MARTINEZ, P., & LEON, M. Kinetic model of the thermal pyrolysis of chrome tanned leather treated with NaOH under different conditions using thermogravimetric analysis, **Waste Management**, v. 48, p. 285–299, 2016.
- BARMAN, N. S.; GHOSH, S.; DE, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 505–511, 2012.
- BASILE, L. et al. Thermal effects during biomass pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 636, p. 63–70, 2016.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**. [s.l.] Elsevier Inc., 2010a.
- BASU, P. Chapter 2 – Biomass Characteristics. In: **Biomass Gasification and Pyrolysis**. [s.l: s.n.]. p. 27–63.
- BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. **AIChE Journal**, v. 26, n. 3, p. 379–386, 1980.
- BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Development of a bi-equilibrium model for biomass gasification in a downdraft bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 201, p. 156–165, 2016.
- BÖRJESSON, P.; GUSTAVSSON, L. Regional production and utilization of biomass in Sweden. v. 21, n. 9, 1996.
- BREWER, C. E. et al. Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties. **bioenergy research**, p. 312–323, 2011.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, Mar. 2012.
- BROWN, R. C.; LIU, Q.; NORTON, G. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, n. 6, p. 499–506, 2000.
- BRYAN WOODRUFF, R.; WEIMER, A. W. A novel technique for measuring the kinetics of high-temperature gasification of biomass char with steam. **Fuel**, v. 103, p. 749–757, 2013.
- CAROLINE, C. et al. Combustibility and reactivity of coal blends and charcoal fines aiming use in ironmaking. **Materials Research**, 2016.
- CASTRO-DÍAZ, M. et al. **Understanding the effects of biomass addition to coking coals during carbonisation**. International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T). **Anais...2011**
- CGEE. **Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil**. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Carvao_Vegetal_WEB_02102015_10225.PDF>. Acesso em: 16 may. 2019.
- CGEE- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Siderurgia no Brasil**, 2010.
- CHEAN, T. et al. The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. **Combustion and Flame**, v. 158, p. 979–987, 2011.

- CHEN, D. et al. Pyrolysis polygeneration of pine nut shell: Quality of pyrolysis products and study on the preparation of activated carbon from biochar. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 629–636, 2016.
- CHEN, H. et al. Fuel-N evolution during the pyrolysis of industrial biomass wastes with high nitrogen content. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 5418–5438, 2012a.
- CHEN, J.; LIANG, J.; WU, S. Lignin-rich biomass of cotton by-products for biorefineries via pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 402–409, 2016.
- CHEN, W.-H.; HSU, C.-L.; DU, S.-W. Thermodynamic analysis of the partial oxidation of coke oven gas for indirect reduction of iron oxides in a blast furnace. **Energy**, v. 86, p. 758–771, 2015.
- CHEN, W. H. et al. Hydrogen production from steam reforming of coke oven gas and its utility for indirect reduction of iron oxides in blast furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11748–11758, 2012b.
- CHENG, Z. et al. Experimental study of commercial charcoal as alternative fuel for coke breeze in iron ore sintering process. **Energy Conversion and Management**, n. 125, p. 254–263, 2016.
- CHIES, V. **Pesquisa investe em capim como fonte de energia**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2422024/pesquisa-investe-em-capim-como-fonte-de-energia>>. Acesso em: 27 jul. 2016.
- CHOUDHURY, N. D. et al. Pyrolysis of jute dust: Effect of reaction parameters and analysis of products. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 16, n. 3, p. 449–459, 2014.
- COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.
- CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**, 2016.
- CUNHA, C. et al. Recycling of chromium wastes from the tanning industry to produce ceramic nanopigments. **Green Chemistry**, v. 18, p. 5342–5356, 2016.
- DE CONTO, D. et al. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153–160, 2016.
- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 9, p. 2239–2249, 2009.
- DEMIRBAS, A. Fuels from biomass. **Focus on Catalysts**, v. 2011, p. 7, 2011.
- DETTMER, A. et al. Activated Carbon from Leather Shaving Waste. Part I. Pyrolysis and Physical Activation. **Journal of American Leather Chemists Association**, v. 111, p. 325–333, 2016.
- DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, 2009.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: A review. **Energies**, v. 6, n. 1, p. 514–538, 2013.

DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, v. 113, p. 59–68, 2013.

DIXIT, S. et al. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 39–49, 2015.

DUDYN'SKI, M. Gasification of selected biomass waste for energy production and chemicals recovery. **Chemical Engineering Transactions**, v. 65, p. 391–396, 2018.

DUPONT, C. et al. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. **Energy**, v. 109, p. 430–435, 2016.

EMMERICH, F. .; LUENGO, C. . Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, n. 1, p. 10–13, 1996.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. **Fuel processing technology**, v. 68, n. 3, p. 209–222, 2000.

EPE. **Balço Energético Nacional 2017**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Balanco-Energetico-Nacional-2017>>. Acesso em: 21 feb. 2019.

EVERSON, R. C. et al. X-ray diffraction parameters and reaction rate modeling for gasification and combustion of chars derived from inertinite-rich coals. **Fuel**, v. 109, p. 148–156, 2013.

FAN, X. et al. A simple kinetic analysis of syngas during steam hydrogasification of biomass using a novel inverted batch reactor with instant high pressure feeding. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 731–737, 2016.

FERMOSO, J. et al. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 779–786, 2008.

FERMOSO, J. et al. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 287–293, 2009.

FERREIRA, S. et al. Steam Gasification of Biochar Derived from the Pyrolysis of Chrome-Tanned Leather Shavings. **Chemical Engineering & Technology**, n. 11, p. 1–10, 2019a.

FERREIRA, S. D. **ESTUDO DA VIABILIDADE DA CONVERSÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE FIBRA DE MÉDIA DENSIDADE (MDF)**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 2013.

FERREIRA, S. D. et al. Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 92, p. 223–233, 2015a.

FERREIRA, S. D. et al. Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 92, p. 223–233, Mar. 2015b.

FERREIRA, S. D. et al. Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 153, n. September, p. 163–174, 2017.

FERREIRA, S. D. et al. Use of Biochar Produced from Elephant Grass by Pyrolysis in a Screw Reactor. **Waste and Biomass Valorization**, 2018.

FERREIRA, S. D. et al. Investigation of the Structure of the Biochar Obtained by Slow Pyrolysis of Elephant Grass during Its Steam Gasification. **Chemical Engineering & Technology**, n. 12, p. 1–11, 2019b.

FLORES, B. D. et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology journal**, 2016.

FONTOURA, C. F.; BRANDÃO, L. E.; GOMES, L. L. Elephant grass biorefineries: towards a cleaner Brazilian energy matrix? **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 85–93, 2015.

FRANÇA, A. B. et al. 25% Substitution of Coke for Elephant Grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) Charcoal on Iron Ore Sintering Process. **6th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking 2012, ICSTI 2012 - Including Proceedings from the 42nd Ironmaking and Raw Materials Seminar, and the 13th Brazilian Symp. on Iron Ore**, v. 1, p. 313–324, 2012.

FU, P. et al. Evolution of char structure during steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 691–697, 2012.

FUSHIMI, C.; WADA, T.; TSUTSUMI, A. Inhibition of steam gasification of biomass char by hydrogen and tar. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 179–185, 2011.

GAI, C. et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3363–3372, 2016.

GAMLIEL, D. P. et al. **Catalytic pyrolysis of char and coke precursors: an investigation of the formation mechanisms of char and coke**. Disponível em: <<https://www3.aisce.org/proceedings/Abstract.aspx?PaperID=386818>>. Acesso em: 7 nov. 2016.

GIL, R. R. et al. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 129–136, 2012.

GODINHO, MARCELO; MARCILIO, N.; VILELA, ANTÔNIO; MASOTTI, L.; MARTINS, C. Gasification and Combustion of Footwear Leather Wastes. **Journal-american leather chemists association**, v. 102, n. 6, p. 182–190, 2007.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

GREENHALF, C. E. et al. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. **Fuel**, v. 108, p. 216–230, 2013.

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781–786, 2010.

- GUIZANI, C. et al. The effects of textural modifications on beech wood-char gasification rate under alternate atmospheres of CO₂ and H₂O. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 687–694, 2015.
- GUIZANI, C. et al. Biomass char gasification by H₂O, CO₂ and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars. **Energy**, v. 112, p. 133–145, 2016.
- GUO, D. et al. Direct reduction of oxidized iron ore pellets using biomass syngas as the reducer. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 276–281, 2016.
- HAI-BO, Z. et al. Transformation of alkali and alkaline earth metallic species during pyrolysis and CO₂ gasification of rice straw char. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 46, n. 1, p. 27–33, 2018.
- HANSSON, K. M. et al. Formation of H₂CO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. **Combustion and Flame**, v. 137, n. 3, p. 265–277, 2004.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 7, p. 1004–1013, 2006.
- HE, M. et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 195–203, 2009a.
- HE, M. et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 195–203, 2009b.
- HE, P. et al. Gasification of biomass char with air-steam in a cyclone furnace. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 398–402, 2012a.
- HE, P. W. et al. Gasification of biomass char with air-steam in a cyclone furnace. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 398–402, 2012b.
- HEIDENREICH, S.; UGO, P. New concepts in biomass gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 46, p. 72–95, 2015.
- HLAVSOVÁ, A. et al. Syngas production from pyrolysis of nine composites obtained from nonhybrid and hybrid perennial grasses. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
- HÜTTINGER, K. J.; MERDES, W. F. The carbon-steam reaction at elevated pressure: Formations of product gases and hydrogen inhibitions. **Carbon**, v. 30, n. 6, p. 883–894, 1992.
- IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 170–177, 2012.
- IRFAN, M. et al. Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 457–463, 2016.
- JAYARAMAN, K.; GOKALP, I. Effect of char generation method on steam, CO₂ and

blended mixture gasification of high ash Turkish coals. **Fuel**, v. 153, n. February, p. 320–327, 2015a.

JAYARAMAN, K.; GOKALP, I. Thermogravimetric and evolved gas analyses of high ash Indian and Turkish coal pyrolysis and gasification. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, n. 2, p. 919–927, 26 Aug. 2015b.

JOHANSEN, J. M. et al. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 11, p. 4961–4971, 2011.

JUCHELKOVÁ, D. et al. Effect of composting on the production of syngas during pyrolysis of perennial grasses. **Fuel**, v. 154, p. 380–390, 2015.

KAEWPANHA, M. et al. Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 120, p. 106–112, 2014.

KAJITANI, S.; HARA, S.; MATSUDA, H. Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace. **Fuel**, v. 81, p. 2–6, 2002.

KANTARLI, I. C.; YANIK, J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1, p. 348–356, 2010.

KASAOKA S., SAKATA Y., T. C. Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam. **International chemical engineering**, n. 25, p. 1985, 1985.

KAWAGUCHI, T.; HARA, M. Utilization of Biomass for Iron Ore Sintering. **ISIJ International**, v. 53, n. 9, p. 1599–1606, 2013.

KELLER, M. et al. Cu-impregnated alumina/silica bed materials for Chemical Looping Reforming of biomass gasification gas. **Fuel**, v. 180, p. 448–456, 2016.

KEOWN, D. M. et al. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: Differences between sugar cane bagasse and cane trash. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 14, p. 1570–1577, 2005.

KLINGHOFFER, N. **Utilization of char from biomass gasification in catalytic applications**. [s.l.] Columbia University, 2013.

KLINGHOFFER, N. B.; CASTALDI, M. J.; NZIHOU, A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. **Fuel**, v. 157, p. 37–47, 2015.

KLOCKL, U. et al. QUÍMICA DA MADEIRA. v. 3^a. Edição, p. 86, 2005.

KOLOMAZNIK, K. et al. Leather waste—Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2, p. 514–520, 2008.

KONG, J. et al. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 62–71, 2013.

LAHIJANI, P. et al. CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 288–295, 2013.

- LAN, W. et al. Progress in techniques of biomass conversion into syngas. **Journal of the Energy Institute**, v. 88, n. 2, p. 3–8, 2014.
- LAN, W. et al. Progress in techniques of biomass conversion into syngas. **Journal of the Energy Institute**, v. 88, n. 2, p. 151–156, 2015.
- 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.
- LEE, M. et al. Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, p. 110–116, 2010.
- LEHMANN, J. et al. Biochar effects on soil biota - A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.
- LIN, B.-J.; CHEN, W.-H. Sugarcane bagasse pyrolysis in a carbon dioxide atmosphere with conventional and microwave-assisted heating. **Frontiers in Energy Research**, v. 3, n. February, p. 1–9, 2015.
- LIU, C. et al. Combustion Characteristics and Pollutants in the Flue Gas During Shoe Manufacturing Waste Combustion in a 2.5 MWth Pilot-Scale Circulating Fluidized Bed. **Waste and Biomass Valorization**, n. 123456789, 2018.
- LIU, Y. et al. Experimental investigation on structure and CO₂ gasification characteristics of leather waste char. **Hsi-An Chiao Tung Ta Hsueh/Journal of Xi'an Jiaotong University**, v. 49, n. 6, p. 7652, 2015.
- LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Comparison of the steam gasification performance of three species of microalgae by thermogravimetric-mass spectrometric analysis. **Fuel**, v. 134, p. 1–10, 2014.
- LOPEZ, G. et al. Assessment of steam gasification kinetics of the char from lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. **Energy**, v. 107, p. 493–501, 2016.
- MACHADO, J. G. M. et al. Reactivity and Conversion Behaviour of Brazilian and Imported Coals, Charcoal and Blends in view of their Injection into Blast Furnaces. **Process Metallurgy**, v. 81, n. 1, p. 9–16, 2010.
- MANDOVA, H. et al. Global assessment of biomass suitability for ironmaking – Opportunities for co-location of sustainable biomass, iron and steel production and supportive policies, **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 27, n. May 2017, p. 23–39, 2018.
- MANERA, C.; POLI J.V.; POLETTO, P.; FERREIRA S.D.; DETTMER, A. G. M. Development of microporous carbons from leather shaving waste generated by leather industry. **Journal of the American Leather Chemists' Association**, 2016.
- MANERA, C. et al. Activated carbon from leather shaving waste, part II. Effect of char demineralization and activation time on surface area and pore size distribution. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 111, n. 11, 2016.
- MANERA, C. et al. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 3330, p. 1–13, 2018.

- MARCILLA, A. et al. Upgrading of tannery wastes under fast and slow pyrolysis conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 8, p. 3246–3255, 2012.
- MARQUEZ-MONTESINOS, F. et al. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. **Fuel**, v. 81, n. 4, p. 423–429, 2002.
- MATSUMOTO, S.; WALKER, P. L. Char gasification in steam at 1123 K catalyzed by K, Na, Ca and Fe-effect of H₂, H₂S and COS. **Carbon**, v. 24, n. 3, p. 277–285, 1986.
- MATSUMURA, T. et al. Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties. v. 48, n. 5, p. 572–577, 2008.
- MENEGOL, D. et al. Increased release of fermentable sugars from elephant grass by enzymatic hydrolysis in the presence of surfactants. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1252–1256, 2014.
- MENEGOL, D. et al. Second-generation ethanol production from elephant grass at high total solids. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 280–290, 2016.
- MESA-PÉREZ, J. M. et al. A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal. **Applied Thermal Engineering**, v. 65, n. 1, p. 322–329, 2014.
- MICCIO, F. et al. Combined gasification of coal and biomass in internal circulating fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 95, p. 45–54, 2012.
- MIDILLI, A. et al. Gasification of leather residues — Part II . Conversion into combustible gases and the effects of some operational parameters gasification of leather residues. **Energy Sources**, v. 8312, n. June, 2004.
- MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço energético nacional - BEN 2015. p. 291, 2015.
- MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço energético nacional - BEN 2018. 2018.
- MOHAMMED, I. Y. et al. Comprehensive Characterization of Napier Grass as a Feedstock for Thermochemical Conversion. **energies**, p. 3403–3417, 2015.
- MOHANTY, P. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw , timothy grass and pinewood : Effects of heating rate. v. 104, p. 485–493, 2013.
- MOILANEN, A.; SAVIHARJU, K.; HARJU, T. Steam Gasification Reactivities of Various Fuel Chars. In: **Advances in Thermochemical Biomass Conversion**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. p. 131–141.
- MORIN, M.; PÉCATE, S.; HÉMATI, M. Experimental study and modelling of the kinetic of biomass char gasification in a fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 131, p. 488–505, 2017.
- MOUTSOGLU, A. A comparison of prairie cordgrass and switchgrass as a biomass for syngas production. **Fuel**, v. 95, p. 573–577, 2012.
- MUI, E. L. K. et al. Compensation effect during the pyrolysis of tyres and bamboo. **Waste Management**, v. 30, n. 5, p. 821–830, 2010.

MUSHAHARY, J.; TECH, M. Waste management in leather industry - environmental and health effects and suggestions to use in, **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 4, p. 1394–1401, 2017.

NAKANISHI, E. Y. et al. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 391–398, 2014.

NAKANISHI, E. Y. et al. Investigating the possible usage of elephant grass ash to manufacture the eco-friendly binary cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 236–243, 2016.

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

NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, B. M.; CAPOCCHI, J. T. Reduction - swelling behaviour of pellets bearing iron ore and charcoal, **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 5, p. 441–448, 1998.

NHUCHHEN, D. R. Prediction of carbon , hydrogen , and oxygen compositions of raw and torrefied biomass using proximate analysis. v. 180, p. 348–356, 2016.

NING, S. et al. Biomass and Bioenergy Hydrogen-rich syngas produced by catalytic steam gasification of corncob char. v. 117, n. July, p. 131–136, 2018.

OCHOA, J. et al. CO₂ gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 74, n. 3, p. 161–176, 2001.

OLIVEIRA, D. Q. L. et al. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, p.280-284, 2008.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. **Materials Letters**, v.62, p.3710-3712, 2008.

PACIONI, T. R. et al. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016.

PANDA, R. C. et al. Cleaner production of basic chromium sulfate - With a review of sustainable green production options. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4854–4862, 2016.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570–579, 2014a.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S. **Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review** **Renewable Energy**, Jun. 2014b.

PATRA, T. K.; SHETH, P. N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 583–593, 2015.

- PAVIET, F.; BALS, O.; ANTONINI, G. The effects of diffusional resistance on wood char gasification. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 2 B, p. 131–140, 2008.
- PERONDI, D. et al. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. **Process Safety and Environmental Protection**, 2017.
- PICCIN, J. S. et al. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30–38, 2012.
- PINEDA, D. I. Modeling Biomass Gasification Surface Reactions : The Effect of Hydrogen Inhibition Fall 2014. 2014.
- PRESTIPINO, M. et al. Energy conversion of agricultural biomass char: steam gasification kinetics. **Energy**, 2018.
- REZENDE, A. A. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Viçosa, 2003.
- Ribeiro, T., Neto, J., Takano, C., Poço, J., 2015. REVISÃO DE PATENTES DE PROCESSOS DE REDUÇÃO DIRETA, in: Abm Week. Rio de Janeiro, p. 995–1006.
- ROCHE, E. et al. Air and air-steam gasification of sewage sludge . The influence of dolomite and throughput in tar production and composition SLUDGE PRIMARY AIR THROUGHPUT COMPOSITION. v. 115, p. 54–61, 2014.
- ROZHAN, A. N. et al. Carbon deposition from biotar by fast pyrolysis using the chemical vapor infiltration process within porous low-grade iron ore for iron-making. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 12, p. 7340–7346, 2012a.
- ROZHAN, A. N. et al. Carbon deposition of biotar from pine sawdust by chemical vapor infiltration on steelmaking slag as a supplementary fuel in steelworks. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3196–3200, 2012b.
- SAIKIA, R. et al. Perennial grass (arundo donax l.) as a feedstock for thermo-chemical conversion to energy and materials. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 265–272, 2015.
- SALES, C. A. et al. Experimental study on biomass (eucalyptus spp .) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air , saturated steam and oxygen as gasifying agents. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 314–323, 2017.
- SANTOS, C. P. et al. Contando história. **Química e sociedade**, 2001.
- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- SATTAR, A. et al. Steam gasification of rapeseed, wood, sewage sludge and miscanthus biochars for the production of a hydrogen-rich syngas. **Biomass and Bioenergy**, v. 69, p. 276–286, 2014a.
- SATTAR, A. et al. Steam gasification of rapeseed, wood, sewage sludge and miscanthus biochars for the production of a hydrogen-rich syngas. **Biomass and Bioenergy**, v. 69, p. 276–286, 2014b.
- SHAFIE, S. M. et al. A review on electricity generation based on biomass residue in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5879–5889, 2012.

SHAFIZADEH, F. REVIEW INTRODUCTION TO PYROLYSIS OF BIOMASS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 3, p. 283–305, 1982.

SHARMA, R. K. et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, n. 11, p. 1469–1482, 2004.

SILVESTRE, W. P. et al. Fodder radish seed cake biochar for soil amendment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 25143–25154, 2018.

SIMIONI, T.; MATOS, E.; BACCA, V.; PERONDI, D; DETTMER, A. . G. M. Pyrolysis of Chromed Leather Waste Shavings in Fluidized Bed. **Journal of the American Leather Chemists' Association**, v. 109, p. 342–352, 2014.

SINGH, R. et al. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 226–237, 2016.

SIRIJANUSORN, S.; SRIPRATEEP, K.; PATTIYA, A. Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 343–348, 2013.

SOUTHALL, G. D.; KHARE, A. The feasibility of distributed hydrogen production from renewable energy sources and the financial contribution from UK motorists on environmental grounds. **Sustainable Cities and Society**, v. 26, p. 134–149, 2016.

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

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

SUHAS et al. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.

SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E.; FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 511–528, Sep. 2013.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W. A structure model for gas solid reactions with a moving boundary. **Chemical Engineering Science**, v. 25, p. 1091–1107, 1970.

TANCREDI, N. et al. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars. **Fuel**, v. 75, n. 13, p. 1505–1508, 1996.

TCHOFFOR, P. A.; DAVIDSSON, K. O.; THUNMAN, H. Effects of steam on the release of potassium, chlorine, and sulfur during char conversion, investigated under dual-fluidized-bed gasification conditions. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 11, p. 6953–6965, 2014.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; & VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Disponível em: <<http://andorinha.epagri.sc.gov.br/consultawebsite/busca?b=ad&id=106529&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22VOLKWEISS,S.J.%22&qFacets=autoria:%22VOLKWEISS,S.J.%22&sort=&paginaAtual=1>>. Acesso em: 7 nov. 2016.

TÔRRES FILHO, A. et al. Pyrolysis of chromium rich tanning industrial wastes and utilization of carbonized wastes in metallurgical process. **Waste Management**, v. 48, p. 448–456, 2016a.

TÔRRES FILHO, A. et al. Pyrolysis of chromium rich tanning industrial wastes and utilization of carbonized wastes in metallurgical process. **Waste Management**, v. 48, p. 448–456, 2016b.

UEKI, Y. et al. Reaction behavior during heating biomass materials and iron oxide composites. **Fuel**, v. 104, p. 58–61, 2013.

UMEKI, K.; NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K. The effect of steam on pyrolysis and char reactions behavior during rice straw gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 94, n. 1, p. 53–60, 2012.

VERMA, M. et al. Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

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

WANG, F. et al. Characterization of coal char gasification with steam in a micro-fluidized bed reaction analyzer. **Fuel Processing Technology**, v. 141, p. 2–8, 2016.

WANG, J. et al. Steam gasification of coal char catalyzed by K_2CO_3 for enhanced production of hydrogen without formation of methane. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1572–1579, 2009.

WANG, T.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. Predicting C aromaticity of biochars based on their elemental composition. **Organic Geochemistry**, v. 62, p. 1–6, 2013a.

WANG, T.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. Predicting C aromaticity of biochars based on their elemental composition. **Organic Geochemistry**, v. 62, p. 1–6, 2013b.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 99–105, 2011.

WEIA, R. et al. Current status and potential of biomass utilization in ferrous metallurgical industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. September 2016, p. 511–524, 2017.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 1–33, 2011.

WIGMANS, T. et al. The influence of potassium carbonate on surface area development and reactivity during gasification of activated carbon by carbon dioxide. **Carbon**, v. 21, n. 1, p. 13–22, 1983.

WIGMANS, T.; ELFRING, R.; MOULIJN, J. A. On the mechanism of the potassium carbonate catalysed gasification of activated carbon: the influence of the catalyst concentration on the reactivity and selectivity at low steam pressures. **Carbon**, v. 21, n. 1, p. 1–12, 1983.

WORLD BIOENERGY ASSOCIATION. **WBA GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2017**. Disponível em: <www.worldbioenergy.org>. Acesso em: 21 fev. 2019.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **STEEL ' S CONTRIBUTION TO A LOW CARBON FUTURE AND CLIMATE RESILIENT SOCIETIES worldsteel position paper**.

WU, H. et al. Evolution of Char Structure during the Steam Gasification of Biochars Produced from the pyrolysis of various mallee biomass components.pdf. p. 10431–10438, 2009a.

WU, H. et al. Evolution of char structure during the steam gasification of biochars produced from the pyrolysis of various mallee biomass components. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10431–10438, 2009b.

WU, S. et al. The Reactivity and Kinetics of Yanzhou Coal Chars from Elevated Pyrolysis Temperatures During Gasification in Steam at 900–1200°C. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 84, n. 6, p. 420–428, 2006.

XU, Q.; PANG, S.; LEVI, T. Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 1: Experimental investigation. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 10, p. 2141–2148, 2011.

YAN, F. et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5633–5637, 2010.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YAO, D. et al. Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst / support. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 159–164, 2016.

YAO, J. et al. Techno-economic assessment of hydrogen production based on dual fluidized bed biomass steam gasification, biogas steam reforming, and alkaline water electrolysis processes. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 278–292, 2017.

YILMAZ, O. et al. Conversion of leather wastes to useful products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 49, n. 4, p. 436–448, 2007.

YIP, K. et al. Biochar as a fuel: 3. Mechanistic understanding on biochar thermal annealing at mild temperatures and its effect on biochar reactivity. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 1, p. 406–414, 2011.

ZHAI, M. et al. Characteristics of rice husk char gasification with steam. **Fuel**, v. 158, p. 42–49, 2015.

ZHAI, M. et al. Characteristics of pore structure of rice husk char during high-temperature steam gasification. v. 185, p. 622–629, 2016.

ZHANG, S. et al. The integrated process for hydrogen production from biomass : Study on the catalytic conversion behavior of pyrolytic vapor in gas e solid simultaneous gasification process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 16, p. 6653–6661, 2016.

ZHANG, Y. et al. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification

reactivity profiles of biomass chars. **Fuel**, v. 87, n. 4–5, p. 475–481, 2008.

ZHANG, Z.; PANG, S.; LEVI, T. Influence of AAEM species in coal and biomass on steam co-gasification of chars of blended coal and biomass. **Renewable Energy**, v. 101, p. 356–363, 2017.