

## GASIFICAÇÃO DE BIOMASSA RICA EM LIGNINA PARA PRODUÇÃO DE GÁS PARA USAR EM FERMENTAÇÃO BACTERIANA

**Pinto F. André R., Marques P., Mata R., Costa P., Gírio F.**

LNEG, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, PORTUGAL, [filomena.pinto@lneg.pt](mailto:filomena.pinto@lneg.pt)

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.1008>

### RESUMO

A gasificação de lenhina é bastante inovadora, devido ao alto teor de matéria mineral existente nesses sólidos, que pode causar aglomeração no leito e erosão do gasificador. O uso de temperaturas de gasificação mais baixas para evitar estes problemas afeta a composição do gás de gasificação e promove a produção de alcatrão, o que exige que os processos de limpeza do gás sejam mais complexos. Pretende-se que o gás de gasificação de sólidos ricos em lenhina seja utilizado em fermentação bacteriana para produzir compostos bioquímicos, o que é uma utilização bastante inovadora. A informação disponível acerca desta utilização do gás ainda é escassa, mas revela que os teores de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> são um fator importante, assim como baixos teores de alcatrão, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S. Como tal, o gás foi submetido a um processo de limpeza para reduzir estes contaminantes. O processo estudado mostrou ser eficaz na redução dos teores de alcatrão, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S. Após limpeza, o gás apresentou teores mais elevados em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e mais baixos em CO e hidrocarbonetos, consequentemente foi observado um grande aumento na razão H<sub>2</sub>/CO.

**PALAVRAS-CHAVE:** Gasificação, Lenhina, Limpeza do gás, Fermentação.

### ABSTRACT

Gasification of lignin-rich solids is quite innovative, due to the high mineral content in these solids, which can cause bed agglomeration and gasifier serious damage, due to erosion. The use of lower gasification temperatures to avoid these problems affects the composition of the gasification gas and promotes the production of tar, thus gasification gas cleaning processes are more complex. Gasification gas is going to be used in bacterial fermentation to produce biochemical compounds of great value, which is a very innovative use. The information available about this use of gasification gas is still scarce, but reveals that the levels of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> are an important issue, as well as low contents of tar, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S. The gas cleaning process tested was effective in reducing the levels of these contaminants. After cleaning, the gasification gas showed higher contents of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> and lower CO and hydrocarbons concentrations. A large increase in the H<sub>2</sub>/CO ratio was observed.

**KEYWORDS:** Gasification, Lignin, Gas cleaning, Fermentation.

## INTRODUÇÃO

Já existe informação disponível acerca da gasificação de biomassa e limpeza do gás obtido para que este seja adequado para diferentes aplicações. No entanto, a gasificação de sólidos ricos em lenhina ainda é bastante inovadora, devido ao alto teor de matéria mineral nesses sólidos, contendo altos teores de sílica e metais alcalinos que podem causar aglomeração no leito, erosão do gasificador e danos graves. Widjaya *et al.*, 2018 afirmaram que a gasificação de biomassa não lenhosa é geralmente difícil devido à natureza heterogênea, baixa densidade e alto teor de silicatos. Portanto, existem alguns desafios técnicos que precisam de ser superados, sendo necessários mais estudos sobre a gasificação de matérias-primas ricas em lenhina. O ajuste das condições de gasificação para evitar estes problemas afeta a composição do gás de gasificação, por exemplo, o uso de temperaturas de gasificação mais baixas para evitar a fusão do leito de gasificação e consequente aglomeração, favorece a produção de alcatrão no gás de gasificação (Pinto *et al.*, 2015). Consequentemente, os processos de limpeza do gás de gasificação poderão ter que ser mais agressivos.

Por outro lado, a composição que o gás de gasificação, ou gás de síntese, tem de apresentar depende de seu uso final. Em geral, a maioria das aplicações do gás de gasificação são muito exigentes quanto à sua qualidade e conteúdo em impurezas. As menos exigentes são utilizações em caldeiras ou fornalhas para produção de calor, enquanto o gás de gasificação usado em motores ou turbinas tem de apresentar quantidades muito pequenas de alcatrão e de outras impurezas. As aplicações em sínteses químicas são muito exigentes, pois obrigam a teores muito pequenos da maioria das impurezas do gás de gasificação, devido ao envenenamento e à perda de atividade dos catalisadores utilizados nesses processos. Neste trabalho pretende-se que o gás de gasificação obtido a partir de sólidos ricos em lenhina seja posteriormente utilizado num sistema de fermentação bacteriana para produção de compostos bioquímicos de elevado valor. Na bibliografia, a informação sobre a integração da gasificação da biomassa com a fermentação bacteriana é escassa bem como sobre a composição correta do gás de gasificação para otimizar a conversão bioquímica (Ramachandriya *et al.*, 2016). Contudo, as informações disponíveis indicam que a relação  $CO / CO_2 / H_2$ , a eficiência de conversão do carbono, o efeito dos compostos gasosos potencialmente inibitórios (como alcatrão,  $NH_3$  e  $H_2S$ ) e a preferência microbiana do carbono substrato são fatores importantes e precisam de ser tidos em consideração (Heiskanen *et al.*, 2017). Assim, numa primeira etapa deste estudo foi analisado o efeito das condições experimentais de gasificação no rendimento e na qualidade do gás de síntese (Pinto *et al.*, 2019), nomeadamente, o agente de gasificação, a temperatura e a razão de equivalência (RE). RE é definido como a razão entre a quantidade de oxigénio adicionada e o oxigénio estequiométrico necessário para a combustão completa da matéria-prima.

O estudo da gasificação de resíduos ricos em lenhina, num gasificador de leito fluidizado, mostrou que o aumento da temperatura levou à diminuição dos teores de hidrocarbonetos e alcatrão, enquanto o teor de hidrogénio aumentou, porque as reações de reforma com vapor foram favorecidas (Pinto *et al.*, 2019). No entanto, é importante controlar a temperatura da gasificação para evitar a fusão das cinzas e consequentemente a aglomeração do leito, devido ao alto teor de sílica e metais alcalinos presentes nos sólidos ricos em lenhina. O aumento do caudal de vapor também favoreceu as reações de reforma com vapor e, portanto, a liberação de  $H_2$  e  $CO_2$ , o que levou a uma diminuição nos teores de  $CO$  e de hidrocarbonetos. Segundo Cerone *et al.*, 2017, a presença de vapor na gasificação de eucalipto ajuda a estabilizar o processo e a promover a formação de  $H_2$  e a atingir razões  $H_2/CO$  de cerca de 1,17. Contudo, esta razão pode ser aumentada até 2,08 pela injeção de maior quantidade de vapor.

Foi também estudado o efeito da RE, utilizando-se vapor e oxigénio como agentes de gasificação. A presença de oxigénio promoveu a oxidação parcial dos resíduos ricos em lenhina, favorecendo a formação de óxidos de carbono e forneceu energia para as reações de gasificação. O uso de oxigénio em vez de ar, que é mais barato, resolve os problemas de diluição do gás de gasificação com azoto, embora aumente os custos operacionais. O aumento da RE favoreceu claramente as reações de oxidação parcial e, portanto, a liberação de  $CO$  e  $CO_2$ , enquanto os teores de  $H_2$  e hidrocarbonetos foram reduzidos, devido à sua combustão parcial. Os resultados obtidos são concordantes com os reportados por Choi *et al.*, 2017. Cerone *et al.*, 2016 também reportaram que o aumento do caudal de oxigénio diminuiu o teor de hidrocarbonetos e de alcatrão, devido às reações de oxidação parcial, mas o valor do poder calorífico do gás de gasificação era reduzido. Os resultados do efeito das condições experimentais de gasificação no rendimento e na qualidade do gás e a seleção destes parâmetros já foram publicados (Pinto *et al.*, 2019).

Numa segunda etapa é necessário estudar o efeito da limpeza do gás de gasificação na redução de compostos eventualmente inibitórios para a fermentação bacteriana (como alcatrão,  $NH_3$  e  $H_2S$ ) e na alteração da composição dos principais constituintes do gás ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ ). O objetivo do trabalho apresentado neste artigo é o estudo da limpeza e tratamento do gás de gasificação. Para a limpeza do gás de gasificação foi utilizado um processo termocatalítico, em que numa primeira etapa foi usado calcário para promover a conversão do alcatrão e reter alguns compostos de enxofre e halogénios presentes no gás de gasificação, uma vez que estes compostos podem ser desvantajosos para a fermentação e envenenar os catalisadores que possam vir a ser usados para uma destruição mais eficaz do alcatrão. O gás produzido foi submetido a uma segunda fase de limpeza e condicionamento, em que foi

utilizado um catalisador à base de Ni, que promoveu a destruição adicional do alcatrão e permitiu obter menores teores de  $H_2S$  e  $NH_3$  no gás final.

Este artigo discutirá os resultados obtidos pelo processo combinado de gasificação de sólidos ricos em lenhina e limpeza e condicionamento do gás de gasificação para que este apresente a composição adequada para ser usado na fermentação bacteriana para produzir compostos de valor acrescentado. Os resultados referentes à fermentação bacteriana com gás proveniente da gasificação de lenhina com diferentes composições serão apresentados e discutidos numa outra publicação (Pacheco *et al.*, 2020).

## PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi usado um substrato rico em lenhina proveniente de uma instalação de produção de bioetanol de segunda geração. Esta biomassa pode ser usada para produção de calor e energia, mas pretendeu-se estudar uma valorização alternativa por processos termoquímicos e bioquímicos que sejam económica e ambientalmente mais adequados. Esta biomassa apresentava cerca de 14% em cinza e 65% de matéria volátil, ambos em base seca. O seu poder calorífico superior (PCS) era de 19650 kJ/kg, também em base seca.

Os testes com lenhina foram realizados num reator de gasificação de leito fluidizado borbulhante (BFB) com um diâmetro interno de 80 mm e uma altura de 1500 mm. O agente de gasificação/fluidização foi uma mistura de vapor e oxigénio, introduzida por meio de um distribuidor localizado na base do reator. O reator operou à pressão atmosférica.



Fig. 1. Instalação de gasificação de biomassa e de limpeza e condicionamento do gás de gasificação.

O gás de gasificação produzido foi tratado por processos térmicos e catalíticos para tal o gás de gasificação foi introduzido pelo topo de um reator de leito fixo com dois andares sequenciais. Ambos os andares do leito fixo operaram à temperatura de  $700^{\circ}C$ , Fig. 1. No primeiro, foi usado calcário, para promover algumas reações de craqueamento e reforma do alcatrão e também para reter alguns compostos de enxofre e halogénios que podem estar presentes no gás de gasificação, uma vez que esses compostos podem ser prejudiciais para a fermentação e podem envenenar alguns catalisadores mais eficazes na destruição de alcatrão. Posteriormente, um gás mais limpo foi introduzido no andar seguinte, que continha um catalisador à base de Ni, o qual se destinava a promover a destruição adicional de alcatrão e a redução dos teores de  $H_2S$  e  $NH_3$  no gás de síntese. O catalisador à base de Níquel utilizado, G-90 B 5, foi fornecido por C&CS (Catalysts & Chemical Specialties) em cilindros com 16 x 8 mm. Este catalisador continha 11% de Ni, 6-9% de CaO e 76-82% de  $Al_2O_3$ .

O gás produzido foi amostrado em 3 pontos: após gasificação e após cada um dos tratamentos de limpeza e condicionamento para determinar a composição dos principais constituintes: CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  e hidrocarbonetos

gasosos ( $C_nH_m$ ) por cromatografia gasosa e os teores em alcatrão,  $H_2S$  e  $NH_3$ . O teor em alcatrão foi determinado pela norma CEN/TS 15439:2006. As concentrações de  $H_2S$  e  $NH_3$  foram determinadas pelos métodos 11 da EPA (Environmental Protection Agency) e CTM-027 da EPA, respetivamente.

Os ensaios já realizados para estudar o efeito dos principais parâmetros de gasificação na composição do gás permitiram a seleção das condições mais adequadas, nomeadamente: temperatura de gasificação -  $800^\circ C$ , razão vapor/lenhina - 0,2 e RE - 0,2, os quais já foram reportados (Pinto *et al.*, 2019). No presente estudo foram adicionados minerais de baixo custo ao leito de gasificação como: calcário, dolomite ou olivina. A quantidade desses minerais foi de 33% em massa e o restante foi areia síliciosa, pois a utilização apenas de calcário ou dolomite no leito de gasificação gerou uma grande quantidade de partículas finas e, conseqüentemente, alguns problemas operacionais, o que obrigava a limpezas mais frequentes das instalações. O gás de gasificação obtido em diferentes condições, nomeadamente em presença dos diferentes minerais de baixo custo mencionados foi submetido ao processo de tratamento termoquímico em dois andares, tal como referido anteriormente.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tal como já foi referido, o estudo do efeito dos principais parâmetros de gasificação conduziu à seleção da temperatura de  $800^\circ C$  para a gasificação da lenhina. Contudo, foram realizados ensaios a temperaturas de  $750^\circ C$  a  $900^\circ C$ , por ser este o parâmetro que mais afeta a composição do gás, de modo a produzir gás de síntese com diferentes composições. Este gás de síntese sofreu um processo de limpeza e condicionamento realizado a  $700^\circ C$ , utilizando numa primeira etapa calcário e numa segunda etapa um catalisador à base de Ni, conforme já descrito.

Na Fig. 2 (a) pode ser observado que o aumento da temperatura de gasificação favoreceu claramente a formação de  $H_2$ , pois foram promovidas as reações de craqueamento e de reforma com vapor, levando a uma redução significativa da concentração em hidrocarbonetos ( $C_nH_m$ ). Observou-se uma clara diminuição no teor de CO, provavelmente porque a reação de *water gas shift* foi favorecida por temperaturas mais altas e, portanto, foi promovida a conversão de CO em  $CO_2$  e  $H_2$ . No entanto, não foi observada qualquer tendência clara na concentração de  $CO_2$ , provavelmente porque o  $CO_2$  formado pode ter participado nas reações de reforma com CO. Uma vez que o aumento da temperatura conduziu ao aumento de  $H_2$  e à diminuição da concentração de CO, observou-se que a razão  $H_2/CO$  aumentou. Esta razão foi maior que 1 para temperaturas iguais ou superiores a  $850^\circ C$ .

Na Fig. 2 (a) pode também ser analisado o efeito da limpeza e condicionamento do gás de síntese na sua composição final. Independentemente da composição de gás de síntese inicial, o condicionamento do gás conduziu às mesmas tendências. Conforme se observa na Fig. 2 (a), o calcário conduziu a um aumento de  $H_2$  e  $CO_2$  e à redução de CO, provavelmente devido à reação de *water gas shift*. A mesma tendência foi também observada no gás de síntese após o tratamento pelo catalisador à base de Ni. Em geral, foi observada uma diminuição na concentração de  $CH_4$  após o tratamento com calcário. No entanto, o teor de  $CH_4$  no gás de síntese aumentou após passagem no catalisador à base de Ni, provavelmente por causa da redução do alcatrão, pois algumas moléculas mais pesadas podem ter sido convertidas noutras de menores dimensões, principalmente  $CH_4$ . Relativamente aos restantes hidrocarbonetos gasosos ( $C_nH_m$ ) verificou-se uma grande redução na concentração final de gás de síntese. Essa concentração foi inferior a 1% v/v para o gás de gasificação produzido a uma temperatura de gasificação superior a  $750^\circ C$ .

O aumento da temperatura de gasificação levou à destruição significativa do alcatrão, porque as reações de craqueamento e de reforma com vapor foram promovidas por temperaturas mais elevadas, Fig. 2 (b). Diminuições adicionais no teor de alcatrão foram observadas após o gás de síntese passar pelo tratamento com calcário. O uso de calcário levou a reduções de alcatrão entre 40 e 62%, dependendo da composição existente no gás inicial, já que a ação do calcário em conjunto com a temperatura usada no processo de limpeza promoveu alguma destruição do alcatrão. As reduções de alcatrão foram ainda mais importantes no catalisador à base de Ni, pois foram observadas reduções adicionais de alcatrão de 51 a 72%. Assim, os teores de alcatrão no gás de síntese final foram especialmente baixos para a temperatura de gasificação mais alta.

Na Figura 2 (b) também se observa que a limpeza e condicionamento do gás de síntese levaram a uma clara diminuição do PCS (poder calorífico superior) do gás, principalmente devido à destruição de hidrocarbonetos gasosos. Esta diminuição não foi tão acentuada por causa da contribuição do  $H_2$  para o valor de PCS. O menor valor deste parâmetro no gás de síntese final foi obtido para o gás produzido por gasificação à temperatura de  $900^\circ C$ , devido aos baixos teores de hidrocarbonetos gasosos existentes no gás inicial.

O processo de limpeza e condicionamento do gás de síntese foi adequado para diminuir os teores de alcatrão e de hidrocarbonetos gasosos mais pesados e para enriquecer o gás de síntese em  $H_2$  e  $CO_2$ , como também ocorreu uma diminuição significativa no teor de CO, observou-se que a razão  $H_2/CO$  aumentou, especialmente para o gás de síntese produzido com a maior temperatura de gasificação ( $900^\circ C$ ).

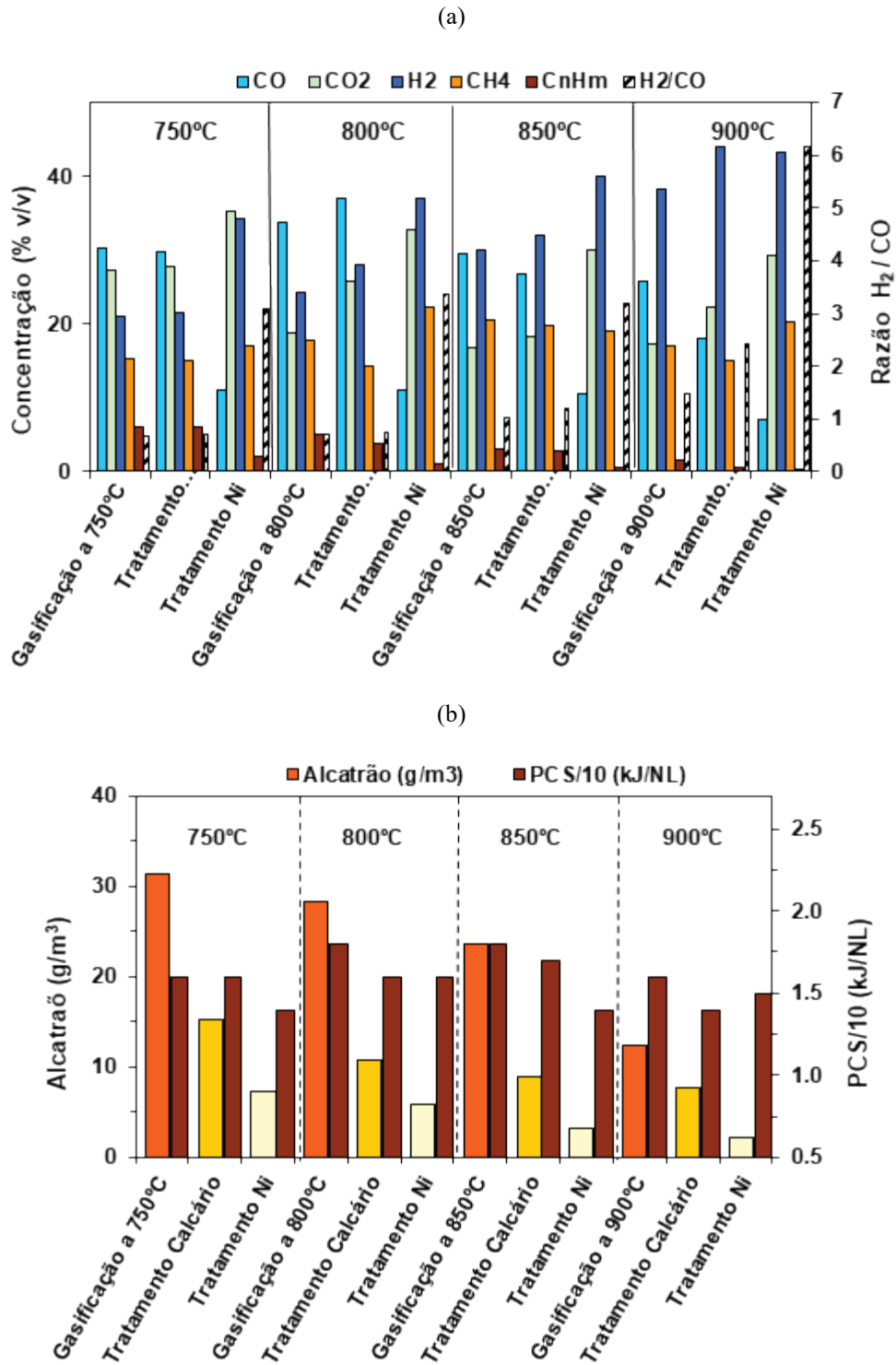


Fig. 2. Efeito do processo de limpeza e condicionamento do gás de gasificação de lenhina produzido a diferentes condições de temperatura (750°C a 900°C). Efeito na composição do gás (a) e no teor de alcatrão e PCS (b).

Na Fig. 3 (a) pode ser analisado o efeito da presença de diferentes minerais de baixo custo, como: calcário, dolomite e olivina na composição do gás de síntese. Todos os minerais testados afetaram a composição do gás de síntese inicial, pois a destruição de hidrocarbonetos gasosos e a reação de *water gas shift* foram promovidas. Assim, os teores de hidrocarbonetos (CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) e de CO diminuíram, enquanto as concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentaram. O uso de calcário durante a gasificação levou às menores variações na composição do gás de síntese, relativamente aos gás

produzido quando apenas foi utilizada areia. A diminuição do teor de hidrocarbonetos totais foi de apenas 8%, enquanto os aumentos nas concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foram de cerca de 13 e 30%, respectivamente.

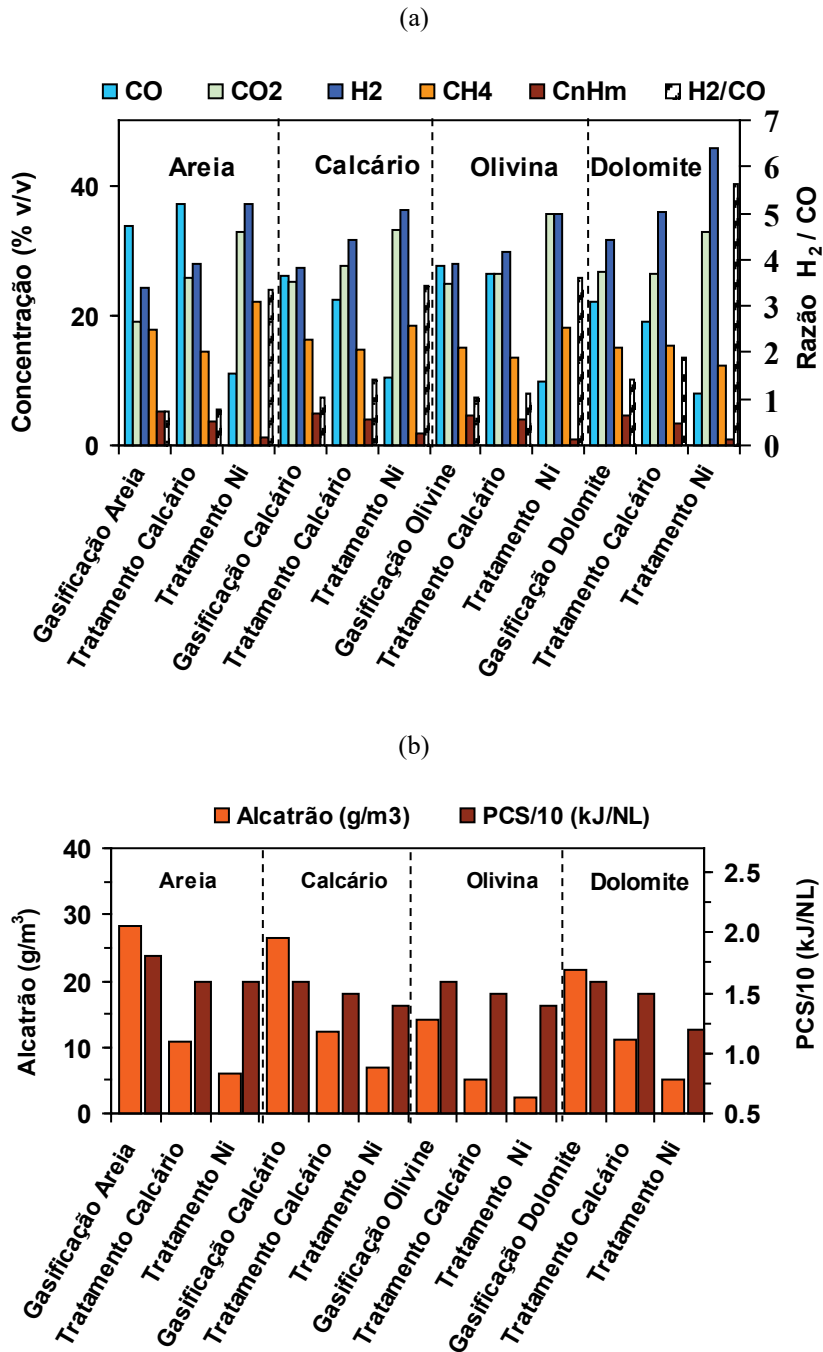


Fig. 3. Diferentes composições de gás de síntese produzidas pela gasificação de lenhina a 800°C e em presença de vários minerais de baixo custo. Efeito na composição do gás (a) e no teor de alcatrão e PCS (b).

A presença de dolomite e olivina conduziram aos menores teores de hidrocarbonetos (CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) no gás de síntese. As maiores concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e os menores teores de CO foram obtidos na presença de dolomite, este parece ser o mineral mais adequado para promover a destruição de hidrocarbonetos e a reação de *water gas shift*. Consequentemente, a maior razão H<sub>2</sub>/CO foi obtida quando a dolomite foi adicionada ao leito de gasificação. Embora a dolomite e a olivina tenham conduzido a reduções bastante semelhantes nos hidrocarbonetos totais, o gás de gasificação produzido na presença de olivina era mais pobre em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e mais rico em CO do que o gás obtido quando a dolomite foi utilizada. Portanto, a razão H<sub>2</sub>/CO obtida com olivina foi menor do que a produzida na presença de dolomite, sendo semelhante à obtida quando o calcário foi usado no leito.

O gás produzido na presença de calcário, olivina e dolomite foi em seguida limpo e condicionado pelo processo referido anteriormente. Conforme verificado na Fig. 3 (a), para todas as composições iniciais do gás, houve um aumento em  $H_2$  e  $CO_2$  e uma diminuição em  $CO$  e em hidrocarbonetos  $C_nH_m$  após o gás passar pela etapa de limpeza com calcário, porque a destruição de hidrocarbonetos e a reação de *water gas shift* foram promovidas pela ação do calcário. Essas reações foram também promovidas pela ação do catalisador à base de Ni, portanto, os teores de  $H_2$  e de  $CO_2$  aumentaram ainda mais, enquanto os teores de hidrocarbonetos e de  $CO$  foram também reduzidos pela ação deste catalisador.

O gás de síntese final que apresentou a maior razão  $H_2/CO$  (5,6) foi o obtido quando se utilizou dolomite dentro do gasificador. A olivina levou à segunda maior razão  $H_2/CO$ , enquanto que a presença de calcário conduziu ao menor valor (3,4).

Na Fig. 3 (b) pode observar-se que não houve mudanças significativas no PCS do gás de síntese inicial quando foram usados diferentes minerais dentro do gasificador, embora estes valores tenham sido inferiores aos obtidos quando apenas se usou areia siliciosa. Porém, o gás de síntese final apresentou diferentes valores de PCS, sendo os menores obtidos para o gás de síntese produzido na presença de dolomite, o que está de acordo com os menores teores de hidrocarbonetos observados no gás final.

Na Fig. 3 (b) pode também observar-se que o uso de olivina conduziu ao gás inicial com o menor teor de alcatrão e, conseqüentemente, o gás final após a limpeza também apresentou o menor teor de alcatrão ( $2 \text{ g/m}^3$ ), a que corresponde uma redução total de alcatrão de cerca de 83%. As reduções globais de alcatrão foram semelhantes para o gás obtido quando o calcário foi usado no gasificador, contudo como o teor de alcatrão inicial foi maior quando se usou calcário, o mesmo aconteceu ao seu teor final. De um modo geral os teores de alcatrão correspondentes ao uso de dolomite foram superiores aos obtidos para o gás produzido com olivina e menores do que os correspondentes ao uso de calcário dentro do gasificador.

A limpeza e condicionamento do gás de síntese conduziu a grandes reduções nos teores de alcatrão, hidrocarbonetos e  $CO$ , enquanto  $H_2$  e  $CO_2$  aumentaram, logo, houve sempre um aumento na razão  $H_2/CO$  na composição final do gás.

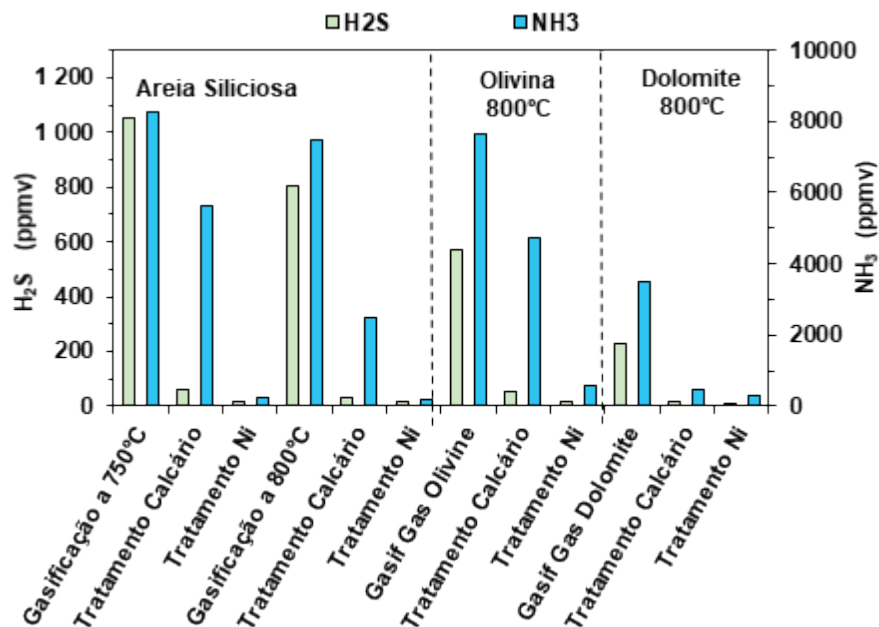


Fig. 4. Efeito do processo de limpeza e condicionamento na composição de  $NH_3$  e  $H_2S$ .

Na Fig. 4 pode ser analisado o efeito da limpeza e tratamento do gás de síntese na composição final do gás de síntese em relação aos teores de  $NH_3$  e  $H_2S$ . Nem todos os dados são apresentados na Fig. 4, mas apenas as informações mais relevantes, pois o objetivo principal é analisar o efeito do procedimento de limpeza do gás de síntese sobre os teores de  $NH_3$  e  $H_2S$ . Os resultados obtidos sobre o efeito das condições experimentais de gasificação na libertação de  $NH_3$  e  $H_2S$  concordam em geral com o que foi relatado anteriormente (Pinto *et al.*, 2019). O aumento da temperatura levou à diminuição do  $NH_3$  e do  $H_2S$ , o que também está de acordo com informações encontradas na literatura (Pinto *et al.*,

2014). A adição de olivina ao leito de gasificação levou a alguma diminuição dos conteúdos de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no gás de síntese. O efeito foi mais importante ocorreu na presença de dolomite. A grande diminuição do  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser explicada pelo facto da dolomite conter  $\text{CaO}$ , que pode reagir com o  $\text{H}_2\text{S}$  para formar  $\text{CaSO}_4$  que fica retida dentro do leito.

Embora os teores finais em  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do gás de síntese dependesse das condições de gasificação utilizadas, e consequentemente das concentrações iniciais destes compostos no gás de gasificação, em geral os teores de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no gás de síntese final foram muito baixos, o que demonstra que o processo de limpeza e condicionamento do gás de síntese foi eficaz na redução dos teores de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .

## CONCLUSÕES FINAIS

Este processo para limpeza e condicionamento do gás de gasificação foi eficaz na redução dos teores de alcatrão,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , pois após a etapa em que foi usado o catalisador à base de Ni os teores destes compostos foram muito baixos. Este processo de condicionamento do gás promoveu a destruição de hidrocarbonetos e alcatrão por reações de craqueamento e reforma com vapor e também a reação de *water gas shift* e, portanto, foi observada a conversão de CO em  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Consequentemente, o gás de gasificação apresentou teores mais elevados em  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  e mais baixos em CO e hidrocarbonetos, e foi observado um grande aumento na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

## AGRADECIMENTOS

O trabalho realizado foi financiado pelo programa Horizonte 2020 da União Europeia segundo o contrato nº 731263 (AMBITION). Este trabalho foi efetuado na Infraestrutura de Investigação para a Biomassa e a Bioenergia (BBRI - Biomass and Bioenergy Research Infrastructure)- LISBOA-01-0145-FEDER-022059, financiada pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional para a Competitividade e Internacionalização (PORTUGAL2020), do Programa Operacional Regional Lisboa Portugal (Lisboa 2020) e do Programa Operacional Regional Norte Portugal (Norte 2020) sob o acordo de parceria Portugal 2020.

## REFERÊNCIAS

- Cerone N., Zimbardi N.F., Villone A., Strjugas A.N., Kiyikci E.G. (2016). Gasification of Wood and Torrefied Wood with Air, Oxygen, and Steam in a Fixed-Bed Pilot Plant, *Energy Fuel* 30, 4034-4043. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00126.
- Cerone N., Zimbardi F., Contuzzi L., Prestipino M., Carnevale M. O., Valerio V. (2017). Air-steam and oxy-steam gasification of hydrolytic residues from biorefinery, *Fuel Processing Technology* 167, 451-461. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.027.
- Choi Y.-K., Ko J.-H., Kim J.-S. (2017). A new type three-stage gasification of dried sewage sludge: Effects of equivalence ratio, weight ratio of activated carbon to feed, and feed rate on gas composition and tar,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{H}_2\text{S}$  removal and results of approximately 5 h gasification, *Energy* 118, 139-146. DOI: 10.1016/j.energy.2016.12.032.
- Heiskanen H., Virkajärvi I., Viikari L. (2007). The effect of syngas composition on the growth and product formation of *Butyribacterium methylotrophicum*, *Enzyme and Microbial Technology* 41, 362-367. DOI:10.1016/j.enzmictec.2007.03.004.
- Pacheco M., Moura P., Gírio F. (2020). Fermentative production of acetate and butyrate from lignin derived syngas by *Butyribacterium methylotrophicum*, *Proceedings of CIES2020 - XVII Congresso Ibérico y XIII Congresso Iberoamericano de Energía Solar*, 3 a 5 de Novembro, Lisboa, Portugal.
- Pinto F., André R.N., Carolino C., Miranda M. (2014). Hot treatment and upgrading of syngas obtained by co-gasification of coal and wastes, *Fuel Processing Technology* 126, 19–29, DOI:10.1016/j.fuproc.2014.04.016.
- Pinto F., André R., Miranda M., Neves D., Varela F., Santos J. (2016). Effect of gasification agent on co-gasification of rice production wastes mixtures, *Fuel* 180, 407-416. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.048.
- Pinto F., André R., Marques P., Mata R., Pacheco M., Moura P., Gírio F. (2019). Production of syngas suitable to be used in fermentation to obtain biochemicals, *Chemical Engineering Transactions*, 76, 1399-14004, DOI: 10.3303/CET1976234.

Ramachandriya K.D., Kundiyana D.K., Sharma A.M., Kumar A., Atiyeh H.K., Huhnke R.L., Wilkins M.R. (2016). Critical factors affecting the integration of biomass gasification and syngas fermentation technology, *AIMS Bioengineering*, 3, 188-210. DOI: 10.3934/bioeng.2016.2.188.

Widjaya E.R., Chen G., Bowtell L., Hills C. (2018). Gasification of non-woody biomass: A literature review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89, 184-193. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.023.