

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AValiação de Resíduos À BASE DE FERRO COMO TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO EM PROCESSOS DE CHEMICAL LOOPING PARA DESCARBONIZAÇÃO

AUTORES:

Rebecca A. B. N. Santiago^{1*}, Gineide C. Anjos¹, Tomaz Rodrigues de Araújo¹, Rodolfo L. B. A. Medeiros¹, Rodrigo C. Santiago², Dulce M. A. Melo^{1,3}, Renata M. Braga^{1,4}.

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Tecnologia Ambiental, UFRN, ²Departamento de Engenharia de Petróleo, UFRN, ³Instituto de Química, UFRN, ⁴Escola Agrícola de Jundiaí, UFRN.

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS À BASE DE FERRO COMO TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO EM PROCESSOS DE CHEMICAL LOOPING PARA DESCARBONIZAÇÃO

Resumo

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, resultante da queima de combustíveis fósseis, tem intensificado o aquecimento global e promovido mudanças climáticas. Os processos *Chemical Looping* (CL) destacam-se como tecnologias de captura de CO_2 mais eficientes e vantajosas do ponto de vista econômico e energético. Um importante quesito nesses processos, é a escolha adequada dos transportadores de oxigênio (TO), que são óxidos metálicos usados para transferir o oxigênio do ar para o combustível. Dessa forma, a inovação deste estudo reside na avaliação de materiais baratos e prontamente disponíveis, como o resíduo de derramamento (DRM), obtido durante a produção do aço, e o produto da modificação do minério de derramamento com o resíduo da casca do ovo (DRM-RCO), como fonte de cálcio (Ca), como transportadores de oxigênio ainda inexplorados para estes processos. Esses materiais foram analisados quanto à sua composição química, estrutura cristalina, resistência mecânica e propriedades redox durante testes de reatividade em uma termobalança adaptada com os gases reativos CH_4 e H_2 a 900 °C. Os resultados mostraram que ambos os TOs possuem resistência mecânica adequada para processos CL e têm como fase ativa principal o óxido Fe_2O_3 para participação nas reações redox. Também foi possível observar que a mistura física Ca-Fe que resultou no TO DRM-RCO promoveu a formação de fases inerte (Ca(OH)_2 e CaCO_3) e da ferrita de cálcio dupla ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) que de forma sinérgica apresentou uma alta e a maior conversão com CH_4 , comparado com os demais TOs. Concluiu-se que o aumento do teor da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ pode promover impactos positivos na capacidade de transporte de oxigênio e reatividade. Ambos os transportadores de oxigênio apresentaram boas taxas reacionais com H_2 e CH_4 . Essas características, os tornam relevantes para testes em maior escala em condições similares a processos CL sob altas temperaturas (900 °C) com combustíveis gasosos e/ou sólidos.

Palavras-chave: Captura de CO_2 , *Chemical Looping*, Transportadores de Oxigênio, Rejeitos, óxido de ferro.

Abstract

The increase in atmospheric carbon dioxide (CO_2) concentration, resulting from the burning of fossil fuels, has intensified global warming and promoted climate change. Chemical Looping (CL) processes stand out as more efficient and economically and energetically advantageous CO_2 capture technologies. An important aspect of these processes is the proper selection of oxygen carriers (OCs), which are metal oxides used to transfer oxygen from the air to the fuel. Thus, the innovation of this study lies in the evaluation of inexpensive and readily available materials, such as spill residue (DRM), obtained during steel production, and the modified spill ore product with eggshell residue (DRM-RCO), as a source of calcium (Ca), as previously unexplored oxygen carriers for these processes. These materials were analyzed for their chemical composition, crystalline structure, mechanical strength, and redox properties during reactivity tests in a thermobalance adapted with reactive gases CH_4 and H_2 at 900 °C. The results showed that both OCs have adequate mechanical strength for CL processes and have Fe_2O_3 as the main active phase participating in redox reactions. It was also observed that the physical Ca-Fe mixture

resulting in the DRM-RCO OC promoted the formation of inert phases (Ca(OH)_2 and CaCO_3) and double calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), which synergistically exhibited high and the highest conversion with CH_4 compared to other OCs. It was concluded that increasing the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase content can positively impact oxygen transport capacity and reactivity. Both oxygen carriers showed good reaction rates with H_2 and CH_4 . These characteristics make them relevant for larger-scale tests under conditions similar to CL processes at high temperatures (900 °C) with gaseous and/or solid fuels.

Keywords: CO_2 Capture, Chemical Looping, Oxygen Carriers, Residues, Iron Oxide.

Introdução

Estudos sobre o aproveitamento do Gás Natural (GN) estima que as produções de petróleo e gás natural dos próximos anos serão fortemente influenciadas pela produção de reservatórios do Pré-Sal, pois o óleo desses reservatórios possui elevada razão gás/óleo (RGO). Cabe ressaltar que, devido à rica reserva de gás associada e aos teores de CO_2 presentes, aliada à alta produtividade dos reservatórios, o gás do Pré-Sal tornou-se um produto de aproveitamento comercial que concorre com a reinjeção no próprio reservatório a fim de evitar emissões de CO_2 para a atmosfera e aumentar a recuperação final de petróleo. Avaliar um cenário de mínima injeção de gás, de forma a utilizar a parte excedente do Gás Natural como um combustível mais limpo capaz de ser introduzido na matriz energética do país, é um dos principais objetivos deste estudo (ANP, 2019).

Pensando nisso, a tecnologia Chemical Looping Combustion (CLC) está em ascensão e tem despertado o interesse de pesquisadores e organizações internacionais devido a sua capacidade de reduzir significativamente as emissões de CO_2 na combustão com combustíveis fósseis para geração de energia em processos industriais, associado à baixa penalidade energética e econômica. Em geral, esse processo baseia-se na transferência do oxigênio do ar para o combustível por meio de um óxido metálico, conhecido como transportador de oxigênio (TO), impedindo o seu contato direto, dessa forma a corrente de CO_2 não será diluída em N_2 do ar. Nesse sistema há dois reatores de leito fluidizado, nomeados Reator Ar (RA) e Reator Combustível (RC), interconectados. No RC, o combustível gasoso reage com o óxido metálico (Me_xO_y), reduzindo-o ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}/\text{Me}$) e o combustível é convertido a CO_2 e H_2O . Após a condensação da água um fluxo concentrado de CO_2 é obtido. Em seguida, o TO reduzido circula para o RA, onde ocorre a sua oxidação através da introdução de um fluxo de ar. Em vista disso, o processo CLC apresenta-se como a alternativa competitiva frente as tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CAC) devido à captura intrínseca de CO_2 , eliminando a necessidade das etapas de separação gasosa que oneram e contribuem para penalidades energéticas (ADANEZ *et al.*, 2012).

O ponto crítico desse processo, para garantir eficiência e conversão máxima do Gás Natural, está na seleção adequada do transportador de oxigênio pois o êxito desse processo depende do desempenho efetivo das partículas em recirculação. Em vista disso, o uso de materiais naturais e rejeitos como rejeitos da mineração, são atrativos em processos industriais devido ao seu baixo custo, abundância na natureza e pelos resultados positivos encontrados na literatura.

Nesse contexto, minérios/resíduos de ferro têm sido amplamente avaliados e usados para processos de Chemical Looping (ZORNOZA *et al.*, 2022). Esses materiais à base de ferro possuem como fase ativa o óxido de ferro em seu maior estado de oxidação (Fe_2O_3) e são aplicados tanto em processos de combustão completa (CLC), onde há, termodinamicamente, a redução limitada a Fe_3O_4 , como em processos para geração de gás de síntese (CLR/CLG), com o prosseguimento da redução a FeO/Fe (VOS *et al.*, 2019). Esses transportadores de oxigênio, suportados em óxidos como Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 e ZrO_2 , apresentam vantagens significativas para processos CLC, como alta estabilidade química, resistência mecânica, alto rendimento de gás de síntese, baixo custo de produção, não são tóxicos e são ambientalmente seguros. No entanto, também possuem desvantagens, como reatividade relativamente baixa e baixa capacidade de transporte de oxigênio. Para superar essas

limitações, podem ser desenvolvidos compostos bimetálicos através da mistura de óxidos metálicos, como Fe-Ni, Fe-Ca, Fe-Cu, que podem aumentar significativamente a reatividade, resistência mecânica, estabilidade e durabilidade desses materiais. Os óxidos de metais mistos à base de Fe podem obter uma maior reatividade devido à formação de efeitos sinérgicos entre elementos polimetálicos (CHEN *et al.*, 2019).

Objetivando aumentar a performance e as propriedades físico-químicas do TO à base de Fe, a literatura destaca o potencial do sistema Ca-Fe em processos Chemical Looping. Ismail M., Liu W., Scott S verificaram que a adição de 20 mol% CaO revelaram melhoria na capacidade de transporte de oxigênio, estabilidade cíclica e reatividade (ISMAIL *et al.*, 2014). Portanto, é possível utilizar resíduos da casca do ovo que consistem em 96 % de carbonato de cálcio (CaCO_3), 1 % de carbonato de magnésio (MgCO_3), 1 % de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), matéria orgânica e água, exibindo propriedades semelhantes ao CaCO_3 comercial, como fonte de cálcio a ser adicionado ao TO à base de ferro, obtendo uma mistura de óxidos metálicos (Ca-Fe) (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Logo, a fim de atender as demandas industriais em um cenário futuro de emissões negativas de CO_2 , este trabalho objetiva avaliar a composição e estrutura química, como também as reatividades com gases combustíveis como H_2 e CH_4 de materiais à base de ferro ainda não estudados como transportadores de oxigênio, como resíduo de ferro da mineração e da mistura física do resíduo de ferro com casca de ovo, como fonte de CaO. Isso permitirá identificar o transportador de oxigênio mais promissor para avançar para testes em maior escala em processos CLC, fornecendo dados que contribuirão para a otimização de materiais com maior eficiência redox e maior tempo de vida útil.

Metodologia

Inicialmente, a amostra bruta do resíduo de minério de Derramamento (DRM) passou pela otimização da granulometria restringindo o tamanho de partículas em um diâmetro médio de 100 - 300 μm . Em paralelo, cascas de ovo in natura foram processadas em um liquidificador convencional e quantidades estequiométricas da casca do ovo ($m = 6,26 \text{ g}$), com relação do teor de Ca (CaCO_3) e de Fe_2O_3 , presente no minério Derramamento ($m = 10 \text{ g}$), foram misturados fisicamente e submetidos a um tratamento térmico a 900°C por 3 h com taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, obtendo o TO denominado DRM-RCO. Os transportadores de oxigênio obtidos foram caracterizados por Fluorescência de Raios X (FRX) em um equipamento Rayny 720 da Shimadzu, utilizando como alvo um anodo de Rh, tensão de 50 kV, detector de Si/Li, para analisar qualitativamente a composição química dos minérios na sua forma de óxido metálico. A distribuição granulométrica dos transportadores de oxigênio foi determinada através de um granulômetro a laser da CILAS, modelo 920L com metodologia via seca. A técnica de picnometria a gás hélio utilizando o equipamento modelo AccuPyc 1340 da Micromeritics, através da repetição de dez leituras da densidade, com célula apresentando capacidade de $11,80 \text{ cm}^3$ foi realizada para determinar a densidade das partículas transportadoras de oxigênio. A resistência mecânica das partículas foi medida em um dinamômetro Shimpo FGN-5X, como o valor médio de vinte (20) medições aleatórias e seus valores são expressos em Newton (N). A investigação das fases cristalinas dos transportadores de oxigênio ocorreu por Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro de raios X da Shimadzu (XDR-7000), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA, fornecendo um difratograma na faixa de 2θ com varredura de 10° a 90° com velocidade $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. O Joint Committee on Power Diffraction Standards foi usado para designar as fases cristalinas.

A reatividade, conversão do combustível e capacidade de transporte de oxigênio foram determinadas através de uma termobalança (CI Elettronics) acoplada a um sistema de alimentação de gases e um sistema de aquisição de dados, como descrito por (ADÁNEZ *et al.*, 2004), baseando-se na variação de massa da amostra em função do tempo, sob condições controladas de concentração dos

gases de entrada e temperatura reacional. Para avaliação geral dos transportadores de oxigênio, em torno de 50 mg das amostras foram colocadas em uma cesta de fio de platina, introduzida no reator de quartzo e aquecida até a temperatura de operação (900 °C) em atmosfera de ar sintético por um forno elétrico. Os TOs foram submetidos a três ciclos redox, utilizando na etapa de redução, os gases combustíveis: H₂ (15 % H₂, 20 % H₂O, 85 % N₂) / CH₄ (15 % CH₄, 20 % H₂O, 65 % N₂) e na oxidação, 100 % de ar sintético (21 % O₂, 79 % N₂). Para impedir que haja a mistura dos gases reativos entre as etapas de redução-oxidação, ao final de cada reação um fluxo de nitrogênio foi introduzido por 2 min. Durante os experimentos os fluxos gasosos foram mantidos a 25 L/h.

Resultados e Discussão

Conforme a Tabela 1, as amostras DRM e DRM-RCO são consideradas de alto teor de ferro (> 70%) e apresentam compostos inertes que podem atuar como suportes químicos, como SiO₂, Al₂O₃ e CaO. Além disso, o DRM contém Mn (Mn₂O₃), que, sob condições reacionais favoráveis, pode ser reduzido a estágios de oxidação mais baixos através da transição Mn₂O₃/MnO (R_o = 10%), apresentando maior capacidade de transporte de oxigênio quando comparado ao óxido de Fe (Fe₂O₃/Fe₃O₄ - R_o = 3,4%). Os difratogramas de raios-X dos transportadores de oxigênio DRM e DRM-RCO evidenciaram que a hematita (Fe₂O₃) é a principal fase ativa, apresentando um sistema cristalino hexagonal com parâmetros de rede a = 5,033 Å, b = 5,032 Å e c = 13,733 Å, com os principais picos de difração em 33,193° e 35,656°. O TO DRM-RCO mostrou, além da fase cristalina de hematita, a estrutura cristalina de ferrita de cálcio (Ca₂Fe₂O₅), com sistema cristalino ortorrômbico e estrutura do tipo brownmillerita, cuja célula unitária possui parâmetros a = 5,595 Å, b = 14,827 Å e c = 5,431 Å, com volume celular de 446,27 Å³. É importante considerar que, na presença apenas da fase ativa Fe₂O₃, o par redox Fe₂O₃/Fe₃O₄ tem uma capacidade de transporte de oxigênio (R_o) limitada ao seu valor teórico de 3,4%. Assim, valores experimentais superiores a R_o = 3,4% indicam a participação de aditivos como as fases MnO₂ e Ca₂Fe₂O₅. Além disso, as partículas de todos os TOs apresentaram dureza acima de 1N, sendo adequadas para processos CL. A mistura mecânica do minério DRM com o resíduo da casca de ovo resultou na formação de fases cristalinas que aumentaram a resistência à fratura das partículas do TO DRM-RCO, e todos os TOs em estudo apresentam uma provável estabilidade mecânica em aplicações CLC.

Tabela 1

Nomenclatura e propriedades físicas dos transportadores de oxigênio.

Tipo e origem da amostra	TO	Dens. (g.cm ⁻³)	Diâmetro médio da partícula (μm)	Composição química (%) ^a				Fases cristalinas	RM (N)
				Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO		
Resíduo Minério Derramamento (Companhia Siderúrgica do Pecém/Brasil)	DRM	4,81	269,65	99,3	0,4	0,3	NI	Fe ₂ O ₃ MnO ₂	2,80±1,82
Resíduo Derramamento com Resíduo da Casca de Ovo	DRM-RCO	4,52	302,76	77,9	NI	NI	20,5	Fe ₂ O ₃ Ca ₂ Fe ₂ O ₅ Ca(OH) ₂ CaCO ₃	3,07±1,25

Nesse contexto, a Tabela 2 apresenta os resultados da porcentagem de ferro redutível e das capacidades de transporte de oxigênio experimentais (R_{oc}). Constata-se que as partículas dos TOs apresentam alto teor de ferro redutível e possuem valores de R_{oc} próximos ao R_o teórico, que está em função da porcentagem de ferro ativo encontrado. Observa-se que a capacidade de transporte de oxigênio experimental para as amostras DRM e DRM-RCO é maior do que a capacidade teórica. Isso indica que a presença de fases adicionais, como o óxido de manganês (Mn_2O_3) em DRM e a fase ferrita dúpia de cálcio ($Ca_2Fe_2O_5$) em DRM-RCO, contribui para o aumento do R_{oc} , promovendo maior transferência de oxigênio para a conversão do combustível.

Tabela 2

Capacidade de Transporte de oxigênio e % de ferro redutível dos transportadores de oxigênio calculados através dos experimentos realizados na termobalança a 900 °C.

TO	% Fe redutível (15 % H_2^a) Fe_2O_3/FeO	R_{oc} (%)		15 % H_2^a = 5 % H_2^b		
		15 % H_2^a Fe_2O_3/FeO $R_o = 30\%$	5 % H_2^b Fe_2O_3/Fe_3O_4 $R_o = 3.3\%$	% Fe	% Mn	% $Ca_2Fe_2O_5$
DRM	93,20	27,96	3,82	90,75	7,34	-
DRM-RCO	88,70	26,61	3,49	86,92	-	3,04

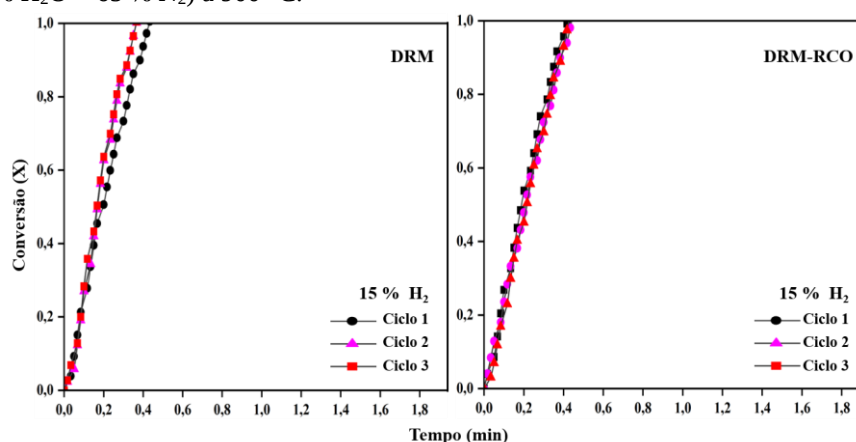
^{a,b} Calculados com base nos experimentos realizado na termobalança com H_2 .

^a R_{oc} (%) para o sistema redox Fe_2O_3/Fe^0 através da redução da amostra com 15 % H_2 + 85 % N_2

^b R_{oc} (%) para o sistema redox Fe_2O_3/Fe_3O_4 através da redução da amostra com 5 % H_2 + 40 % H_2O + 55 % N_2

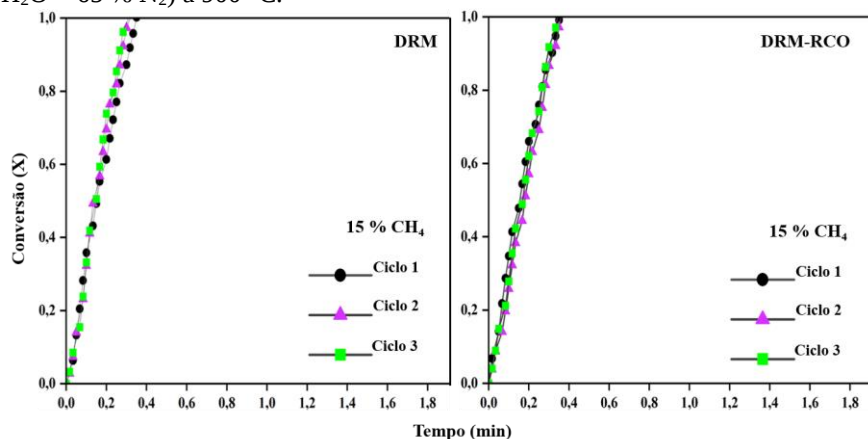
Durante os três ciclos redox, os TOs convertem-se rapidamente a Fe_3O_4 , com taxa máxima de 25 segundos, devido à rápida redução do Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , conforme Figura 1. As conversões observadas com H_2 no ciclo 3, resultaram em valores de R_{oc} de 7,74 e 7,34 para DRM e DRM-RCO, respectivamente, indicando que a redução prossegue, com a conversão de Fe_3O_4 a FeO . A velocidade reacional é mais lenta no segundo estágio, controlada por reações químicas heterogêneas. Durante a oxidação, todos os TOs alcançaram 100% de conversão em curto período e recuperaram toda a massa perdida na redução. A redução até FeO/Fe^0 pode causar problemas de aglomeração e desfluidização após longos ciclos redox, mas, diferentemente da literatura, os TOs mostraram completa regeneração e estabilidade entre os ciclos em curto intervalo de tempo.

Figura 1 – Conversão dos TOs DRM e DRM-RCO durante três ciclos redox com o gás combustível hidrogênio (15 % H_2 + 20 % H_2O + 65 % N_2) a 900 °C.



A análise com o gás metano é crucial para selecionar TOs para processos CLC com gás natural ou combustíveis sólidos devido à baixa reatividade dos TOs em comparação com outros gases combustíveis. A Figura 2 mostra a conversão dos TOs com metano a 900 °C. Os TOs DRM e DRM-RCO exibiram altas taxas reacionais com CH₄ (X_{red} = 1 em 18 s e 24 s, respectivamente), alcançando conversões semelhantes ao H₂, que é mais reativo. Durante o terceiro ciclo redox, as conversões de X_{red} foram de 2,02 e 3,82, com R_{oc} de 7,70 e 7,19 para DRM e DRM-RCO, respectivamente. O TO DRM-RCO, originado de dois resíduos, destacou-se com a maior conversão a Fe⁰. Na oxidação, todos os TOs regeneraram completamente em tempos semelhantes.

Figura 2 – Conversão dos TOs DRM e DRM-RCO durante três ciclos redox com o gás combustível metano (15 % CH₄ + 20 % H₂O + 65 % N₂) a 900 °C.



A análise das reatividades dos TOs DRM e DRM-RCO, com os gases H₂ e CH₄, foi realizada utilizando o parâmetro Rate Index (RI). Ambas as amostras apresentaram maior reatividade na etapa de redução com o gás CH₄, com o TO DRM registrando um RI de 13,25 %/min e o TO DRM-RCO alcançando um RI de 10,54 %/min. Na etapa de oxidação, após a redução, o TO DRM-RCO apresentou taxas reacionais equivalentes para H₂ e CH₄, em torno de 9 %/min, enquanto o TO DRM manteve uma maior reatividade com CH₄. Esses resultados indicam que ambos os TOs foram mais reativos com o gás CH₄ em comparação ao H₂.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que as amostras DRM e DRM-RCO, caracterizadas por seu alto teor de ferro e a presença de compostos inertes como SiO₂, Al₂O₃ e CaO, demonstram propriedades promissoras para aplicações em processos CLC. O DRM, contendo a fase Mn₂O₃, e o DRM-RCO, com ferrita dupla de cálcio (Ca₂Fe₂O₅), apresentam capacidades de transporte de oxigênio superiores ao valor teórico de 3,4%, evidenciando a contribuição significativa desses aditivos para a eficiência dos TOs. A análise dos difratogramas de raios-X confirma que a hematita (Fe₂O₃) é a principal fase ativa e o TO DRM-RCO resultou na formação de fases cristalinas que promoveram o aumento da resistência à fratura das partículas.

A comparação das reatividades dos TOs DRM e o DRM-RCO, com H₂ e CH₄, revelou que ambos os materiais têm desempenho superior com CH₄, com o mostrando altas taxas reacionais e conversões comparáveis ao gás H₂, que é mais reativo. Os dados de Rate Index (RI) confirmam que a reatividade dos TOs com CH₄ é maior, indicando uma vantagem para o uso de metano em processos

CLC. Além disso, todos os TOs foram totalmente regenerados durante a oxidação, demonstrando uma estabilidade química ao longo dos ciclos redox. Destaca-se o potencial do DRM-RCO, que se beneficia da combinação de dois resíduos, oferecendo uma performance superior devido à sua composição e estrutura avançadas, reforçando a viabilidade de seu uso em sistemas CLC com gás natural e combustíveis sólidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Instituto de Carboquímica em Zaragoza, Espanha, pelo suporte e pelas análises realizadas. A expertise e os recursos disponibilizados foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, contribuindo significativamente para a qualidade dos resultados obtidos.

Referências Bibliográficas

- ADANEZ, J. et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 2, p. 215–282, 2012.
- Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., Palacios, J.M. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion, *Energy & Fuels*. 18 (2004) 371–377. <https://doi.org/10.1021/ef0301452>.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Aproveitamento do gás natural do pré-sal. 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/notas-e-estudos-tecnicos/estudos-tecnicos/arquivos/2019/aproveitamento-gn-pre-sal.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2024.
- Chen, J., Zhao, K., Zhao, Z., He, F., Huang, Z., Wei, G. Identifying the roles of MFe₂O₄ (M=Cu, Ba, Ni, and Co) in the chemical looping reforming of char, pyrolysis gas and tar resulting from biomass pyrolysis, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 4674–4687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.216>.
- Ismail, M., Liu, W., Scott, S.A. The performance of Fe₂O₃-CaO Oxygen Carriers and the Interaction of Iron Oxides with CaO during Chemical Looping Combustion and H₂ production, *Energy Procedia*. 63 (2014) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.010>.
- Oliveira, D.A., Benelli, P., Amante, E.R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells, *J Clean Prod*. 46 (2013) 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.045>.
- Vos, Y. De., Jacobs, M., Van Der Voort, P., Van Driessche, I., Snijkers, F., Verberckmoes, A. Sustainable iron-based oxygen carriers for Chemical Looping for Hydrogen Generation, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 1374–1391. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.099>.
- Zornoza, B., Abad, A., Mendiara, T., Izquierdo, M.T. Iron-based oxygen carrier particles produced from micronized size minerals or industrial wastes, *Powder Technol*. 396 (2022) 637–647. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.11.016>.