

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



TÍTULO DO TRABALHO:

**AVALIAÇÃO DE MINÉRIO E RESÍDUO SIDERÚRGICO À BASE DE FERRO
COMO TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO EM PROCESSOS CHEMICAL
LOOPING COM CAPTURA DE CO₂**

AUTORES:

Dulce M. A. Melo^{1, 2*}, Rebecca A. B. N. Santiago², Gineide C. Anjos², Tiago R. Costa^{2, 3}, Rodolfo L. B. A. Medeiros², Rodrigo C. Santiago⁴, Renata M. Braga^{2, 5}

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto de Química, UFRN, ²Laboratório de Tecnologia Ambiental, UFRN, ³Campus Caicó, Instituto Federal do Rio Grande do Norte, ⁴Departamento de Engenharia de Petróleo, UFRN, ⁵Escola Agrícola de Jundiá, UFRN

AVALIAÇÃO DE MINÉRIO E RESÍDUO SIDERÚRGICO À BASE DE FERRO COMO TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO EM PROCESSOS CHEMICAL LOOPING COM CAPTURA DE CO₂

Resumo

Os processos de *Chemical Looping* (CL) destacam-se como tecnologias promissoras, permitindo a captura eficiente de CO₂ durante a geração de calor ou gás de síntese a partir de combustíveis fósseis ou biocombustíveis. Esses processos oferecem benefícios ambientais e econômicos significativos, alinhados com as metas estabelecidas pelo Acordo de Paris para limitar o aquecimento global a 1,5 °C até 2050. Um critério fundamental no desempenho dos processos CL é a escolha adequada do transportador de oxigênio (TO), que transferirá o oxigênio do ar para a combustão do combustível em ciclos químicos de redução e oxidação. Minérios e resíduos à base de ferro são opções atraentes devido ao baixo custo e abundância. Esta pesquisa avalia o minério de ferro Carajás (CRJ) e o resíduo siderúrgico, carepa (CRP), como TOs à base de ferro. Foram utilizadas técnicas como FRX, DRX, granulometria a laser, picnometria e resistência mecânica para caracterização físico-química, além da determinação da capacidade de transporte de oxigênio e da reatividade em termobalança adaptada com os gases reativos CH₄ e H₂ 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 Fe₂O₃ para participação nas reações redox. O TO CRP demonstrou alta reatividade com H₂, no entanto, com o gás CH₄, a estabilidade foi alcançada somente após 70 ciclos redox, o que levou ao inchaço e aglomeração das partículas. Por outro lado, o TO CRJ destacou-se pela alta capacidade de transporte de oxigênio e maiores taxas reacionais com H₂ e CH₄. Além disso, esse TO manteve constante sua reatividade com CH₄ e boas propriedades físicas após testes em termobalança, tornando-se um candidato promissor para testes em maior escala em condições similares a processos CL sob altas temperaturas (900 °C).

Palavras-chave: Captura de CO₂, *Chemical Looping*, Transportadores de Oxigênio, Minério de Ferro, Rejeitos Industriais.

Abstract

Chemical Looping (CL) processes stand out as promising technologies, allowing for efficient capture of CO₂ during heat generation or synthesis gas production from fossil fuels or biofuels. These processes offer significant environmental and economic benefits, aligning with the goals set by the Paris Agreement to limit global warming to 1.5°C by 2050. A fundamental criterion in the performance of CL processes is the appropriate choice of the oxygen carrier (OC), which will transfer oxygen from the air for fuel combustion in chemical cycles of reduction and oxidation. Iron-based ores and steel industry residues are attractive options due to their low cost and abundance. This research evaluates Carajás iron ore (CRJ) and steel residue, mill scale (CRP), as iron-based OCs. Techniques such as XRF, XRD, laser granulometry, pycnometry, SEM-FEG with EDX, TPR, and mechanical strength were used for physicochemical characterization, in addition to determining the oxygen transport capacity and reactivity in a thermogravimetric analyzer adapted with reactive gases CH₄ and H₂ at 900 °C. The results showed that both OCs have adequate mechanical strength for CL processes and have Fe₂O₃ as the main active phase for participating in redox reactions. The CRP OC demonstrated high reactivity with H₂; however, with CH₄, stability was achieved only after 70 redox cycles, leading to particle swelling and agglomeration. On the other hand, the CRJ OC stood out for its high oxygen transport capacity and higher reaction rates with H₂ and CH₄. Moreover, this OC maintained constant reactivity with CH₄ and good physical properties after tests in the thermogravimetric analyzer, making it a promising candidate for larger-scale tests under conditions similar to CL processes at high temperatures (900 °C).

Keywords: CO₂ Capture, Chemical Looping, Oxygen Carriers, Iron Ore, Industrial Waste.

Introdução

Diversos estudos realizados pela Agência Internacional de Energia (IEA) e pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) indicam possíveis trajetórias para a descarbonização da economia mundial, avaliando diferentes cenários de crescimento econômico e demanda energética. A maioria desses estudos demonstra um claro predomínio dos combustíveis fósseis até 2100. A utilização desses combustíveis no setor energético contribui com as emissões indiretas de gases de efeito estufa (GEE), especialmente CO₂ e CH₄. O aproveitamento máximo do GN e do petróleo, associado ao controle das emissões de CO₂, é fundamental para a mitigação do efeito estufa (COZZI; GOULD, 2021).

Para o avanço da transição energética, é necessário implementar tecnologias de captura, armazenamento de CO₂ (CAC) com baixa penalidade energética e econômica. No entanto, as tecnologias CAC existentes geram uma corrente de CO₂ diluída em outros gases de combustão, tornando o processo oneroso e menos eficiente. Nos últimos anos, novos processos de CAC foram desenvolvidos, destacando-se as tecnologias de recirculação química (*Chemical Looping* – CL), que surgiram como uma opção competitiva devido à captura intrínseca de CO₂ no processo. O processo CL é capaz de reduzir significativamente as emissões de CO₂ na combustão de combustíveis fósseis para geração de energia ou de hidrogênio, em processos industriais, associado a baixa penalidade energética e econômica. Sua principal vantagem é que não há contato direto entre o ar e o combustível, logo, a corrente de CO₂ não é diluída em N₂ proveniente do ar, como ocorre em processos de combustão convencionais. Assim, o fornecimento de oxigênio necessário para a conversão do combustível ocorre por meio de óxidos metálicos conhecidos como transportadores de oxigênio (TO) (MENDIARA *et al.*, 2018).

Em geral, o processo CLC se baseia na transferência do oxigênio do ar para o combustível por meio do transportador de oxigênio (TO). Nesse sistema há dois reatores de leito fluidizado interconectados (Figura 1), nomeados Reator Ar (RA) e Reator Combustível (RC). No RC, o combustível gasoso reage com o TO, que geralmente é um óxido metálico (Me_xO_y), reduzindo-o (Me_xO_{y-1}/Me) e o combustível é convertido a CO₂ e H₂O. Após a condensação da água, um fluxo concentrado de CO₂ é obtido. Em seguida, o TO reduzido circula para o RA, onde ocorre a sua oxidação através da introdução de um fluxo de ar (ADANEZ *et al.*, 2012).

O TO desempenha um papel fundamental para garantir a eficiência e máxima conversão do combustível, pois o êxito desse processo depende da capacidade efetiva de recirculação das partículas nos ciclos de oxidação-redução. Materiais inorgânicos com capacidade redox, resistência ao atrito, elevado tempo de vida útil e de baixo custo, devem ser considerados como TO (ADANEZ *et al.*, 2012).

A avaliação de minérios e rejeitos como transportadores de oxigênio torna-se atrativa em aplicações industriais devido a seu baixo custo em comparação aos materiais sintéticos, bem como pela sua abundância e composição heterogênea (ADANEZ *et al.*, 2021). Tem-se como exemplo, o minério de ferro que apresenta em sua composição o óxido de ferro (Fe₂O₃), como fase ativa, juntamente com impurezas como SiO₂, Al₂O₃, K₂O, CaO, MnO, entre outras, que podem atuar de forma similar aos suportes dos transportadores de oxigênio sintéticos e promover melhorias nas propriedades químicas e mecânicas do TO. Dilmaç N e colaboradores (2017) avaliaram o desempenho do minério de ferro (81,46 % Fe₂O₃) da mina Montes na Turquia como transportador de oxigênio para o processo CLC sob ciclos redox em um leito fluidizado e observaram que o TO permaneceu estável até o final dos testes e exibiu mais de 90% de rendimento de produtos gasosos durante os testes CL com gás combustível CO a 800 °C (DILMAÇ, DILMAÇ e YARDIMCI, 2017). Zornoza e colaboradores (2022) avaliaram a reatividade redox de materiais minerais e rejeitos industriais à base de ferro, destacando o rejeito industrial Promifer (100 % Fe₂O₃) com alta reatividade com CH₄, alta resistência mecânica e bom comportamento fluidodinâmico das partículas durante os ciclos redox no reator de leito fluidizado descontínuo (ZORNOZA *et al.*, 2022).

Para atender às demandas industriais em um cenário futuro de emissões negativas de CO₂, este trabalho tem como objetivo avaliar a composição e estrutura química, bem como a reatividade com gases combustíveis como H₂ e CH₄, de materiais à base de ferro ainda não estudados como transportadores de oxigênio. Serão analisados o minério de ferro Carajás do Brasil e o resíduo de ferro da produção siderúrgica, conhecido como carepa, permitindo identificar o TO mais adequado para processos CL. Os dados obtidos contribuirão para a otimização de materiais transportadores de oxigênio, visando maior eficiência redox e prolongamento da vida útil.

Metodologia

Os transportadores de oxigênio 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 cm³ 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 CuK α ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA, fornecendo um difratograma na faixa de 2 θ com varredura de 10° a 90° com velocidade 1,0° min⁻¹ e passo de 0,02°. O Joint Committee on Power Diffraction Standards foi usado para designar as fases cristalinas.

- Teste de reatividade dos transportadores de oxigênio

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 (CRJ, CRP) possuem alto teor de ferro (> 70%) e compostos inertes como SiO₂, Al₂O₃ e CaO, que podem atuar como suportes químicos. A amostra CRJ contém traços (> 1%) de Mn (Mn₂O₃), que pode ser reduzido para MnO sob condições termodinâmicas favoráveis, aumentando a capacidade de transporte de oxigênio em comparação com o sistema Fe₂O₃/Fe₃O₄. Os difratogramas de raios-X dos transportadores de oxigênio CRJ e CRP mostram que a hematita (Fe₂O₃) é a principal fase ativa, com picos de difração em 33.193° e 35.656°. O CRJ também apresentou a fase ativa magnetita (Fe₃O₄) e sílica (SiO₂), que promove maior estabilidade química por ciclos redox sucessivos. No CRP, foram identificados óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação,

incluindo magnetita e wustita (FeO). Esses transportadores de oxigênio apresentam Fe_2O_3 como fase ativa, que pode ser convertida para Fe_3O_4 sob condições oxidativas, promovendo combustão completa no processo de *Chemical Looping*. A resistência ao esmagamento foi medida em $3,63 \pm 1,95$ para CRJ e $3,02 \pm 1,88$ para CRP, indicando que todas as partículas são adequadas para processos CLC devido à dureza superior a 1N.

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		
Minério Carajás (Vale/Brasil)	CRJ	4,95	269,65	99,7	NI	0,3	NI	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ MnO ₂ SiO ₂	2,49±1,04
Resíduo Carepa (Companhia Siderúrgica do Pecém/Brasil)	CRP	4,64	302,76	93,9	3,4	NI	1,8	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO	3,25±0,75

- Teste de reatividade dos transportadores de oxigênio

Durante os ciclos redox na termobalança, a principal fase ativa dos TOs à base de ferro, o óxido Fe_2O_3 , apresentou-se em seu maior e mais estável estado de oxidação, e as variações de massa apresentadas nos termogramas correspondem as conversões dos TOs através do processo: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. As conversões que os TOs alcançaram, estavam de acordo com as relações $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ e CO/CO_2 , e, consequentemente determinaram o valor da capacidade de transporte de oxigênio (R_{oc}) (ZENG *et al.*, 2018). A Tabela 2 também apresenta os resultados do R_{oc} com 5 % H_2 e observa-se que capacidade de transporte de oxigênio experimental para CRJ ($R_{oc} = 3,92\%$) maior do que a capacidade de transporte de oxigênio teórica ($R_{oc} = 3,3\%$). Tendo em vista que, nessas condições experimentais, não é termodinamicamente possível a redução do Fe_2O_3 prosseguir a FeO, e assim, alcançar um R_o maior que o teórico, esse fato indica que a presença do aditivo de óxido de manganês contribuiu na transferência de oxigênio para conversão do combustível e levou a um aumento no R_{oc} , através da redução do Mn_2O_3 para MnO ($R_o \text{ Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO} = 10 \%$). Assim, a fração mássica redutível do Mn_2O_3 presente no CRJ foram encontradas experimentalmente, através do sistema de equações obtido ao igualar as condições de testes com gases combustíveis 5 % H_2 com 15 % H_2 . Portanto, de acordo com a Tabela 2, há um pequeno teor de manganês redutível.

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 ₂ O ₃ / FeO	R _{oc} (%)		15 % H_2^a = 5 % H_2^b	
		15 % H_2^a Fe ₂ O ₃ / FeO R _o = 30 %	5 % H_2^b Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ R _o = 3.3 %	% Fe	% Mn
CRJ	93,86	28,16	3,92	91,13	8,22
CRP	79,73	23,92	2,15	79,73	-

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

^a Roc (%) para o sistema redox $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^0$ através da redução da amostra com 15 % H_2 + 85 % N_2

^b Roc (%) para o sistema redox $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ através da redução da amostra com 5 % H_2 + 40 % H_2O + 55 % N_2

A Figura 1 ilustra as conversões das partículas dos transportadores de oxigênio (TOs) durante os três primeiros ciclos redox com H_2 a 900°C. Inicialmente, observa-se uma rápida redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 . No terceiro ciclo, conforme indicado na Tabela 3, a redução prossegue até FeO , embora a uma taxa mais lenta. Para o TO CRP, a reação pode ter avançado até Fe^0 . Durante a fase de oxidação, todos os TOs atingiram 100% de conversão rapidamente, recuperando toda a massa perdida durante a redução. É relevante destacar que a redução até FeO/Fe^0 pode potencialmente causar aglomeração e desfluidização após ciclos redox prolongados. Entretanto, ao contrário do reportado na literatura, os TOs demonstraram regeneração completa e estabilidade ao longo dos três ciclos redox (WANG *et al.*, 2018)

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

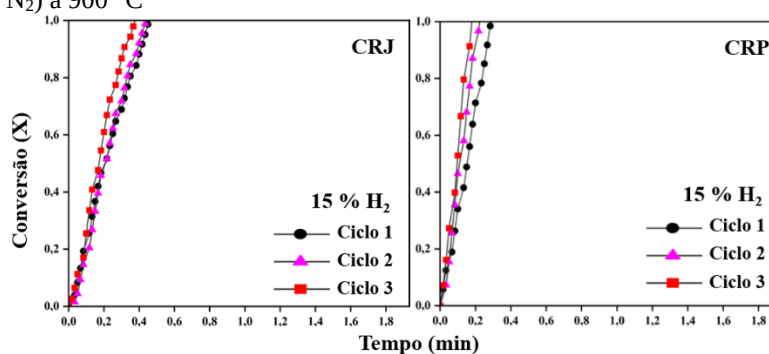


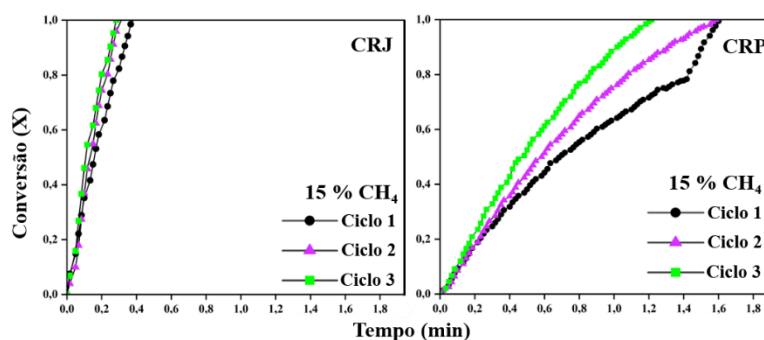
Tabela 3

Variação de massa, capacidade de transporte de oxigênio e Rate Index (RI (%/min)) dos transportadores de oxigênio com CH_4 a 950 °C.

TO	$X_{red} - H_2$	$R_{oc,exp} - H_2$ (%)	$RI_{red} - H_2$ (%/min)	$RI_{oxi} - H_2$ (%/min)	$X_{red} - CH_4$	$R_{oc,exp} - CH_4$ (%)	$RI_{red} - CH_4$ (%/min)	$RI_{oxi} - CH_4$ (%/min)
CRJ	2,00	7,84	11,09	7,45	1,85	7,25	13,94	12,01
CRP	3,59	7,71	12,30	8,14	1,38	2,95	1,76	8,02

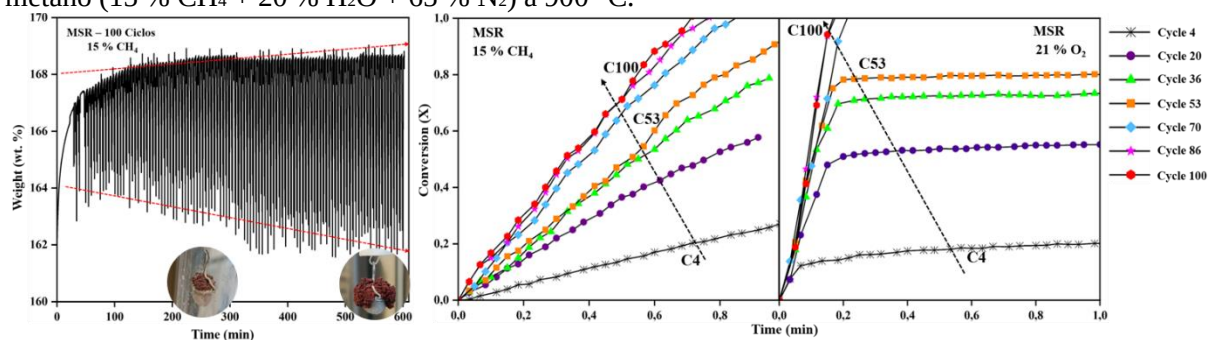
A Figura 2 mostra a conversão dos transportadores de oxigênio (TOs) com metano a 900°C. A reatividade com CH_4 é crucial para selecionar TOs promissores para processos CL com combustíveis gasosos, como gás natural, ou sólidos. A baixa reatividade com CH_4 define um parâmetro limiar para a seleção e avaliação de TOs com outros gases. No entanto, o TO CRJ destacou-se com altas taxas de reação com CH_4 em comparação com H_2 . Já o TO CRP mostrou ativação e redução mais lentas, exibindo maior conversão com H_2 . Os dados de conversão e velocidade reacional (R_{oc}) estão apresentados na Tabela 3. Durante a etapa de oxidação, todos os TOs foram completamente regenerados rapidamente. O TO CRP apresentou maior velocidade reacional, possivelmente devido à redução limitada a Fe_3O_4 e à formação mínima de FeO .

Figura 2 – Conversão dos TOs CRJ e CRP durante três ciclos redox com o gás combustível metano (15 % CH_4 + 20 % H_2O + 65 % N_2) a 900 °C.



Ao analisar a Figura 2, percebe-se que o TO CRP apresentou um comportamento de ativação com aumento contínuo na variação de massa, sem estabilidade durante os ciclos redox. Dessa forma, foram realizados cem ciclos redox com metano (15% CH₄ + 20% H₂O + 65% N₂) a 900°C, totalizando 600 minutos, para avaliar a estabilidade do TO CRP. Conforme a Figura 3, é possível observar um aumento da variação de massa ao longo do tempo, com regeneração completa das partículas a cada ciclo, alcançando estabilidade em torno do ciclo 70, com conversões de 100% (X_{red} e X_{ox} = 1).

Figura 3 - Variação de massa e conversão do TO CRP durante cem ciclos redox com o gás combustível metano (15 % CH₄ + 20 % H₂O + 65 % N₂) a 900 °C.



As características estruturais e morfológicas das partículas CRP permitiram maior contato do gás CH₄ com a superfície, possibilitando a constante redução do óxido de ferro e aumento da conversão na redução, acompanhado da regeneração completa na oxidação. Este comportamento persistiu até o ciclo 100, quando ocorreu inchaço das partículas e início de desativação, influenciando a área superficial e impedindo a reação com o gás combustível.

A reatividade dos transportadores de oxigênio foi comparada através do parâmetro Rate Index (RI (%/min)), conforme Tabela 3. As maiores reatividades com o gás CH₄ foram alcançadas com o TO CRJ. De forma contrária, a maior reatividade com o gás H₂ foi obtida com o TO CRP.

Assim, como TO CRJ apresentou o maior valor de Rate Index com CH₄ na etapa de redução e oxidação, como também maior dureza ($3,63 \pm 1,95$ N), alta capacidade de transporte de oxigênio, dessa forma, enquadrou-se como material promissor para ser escalonado e aplicado em plantas pilotos em condições operacionais semelhantes aos processos *Chemical Looping*.

Conclusões

Neste trabalho foi avaliado o potencial do minério e resíduo industrial à base de ferro como transportadores de oxigênio. As partículas dos transportadores de oxigênio CRJ e CRP apresentaram granulometria entre 100 – 300 µm e densidade adequada para sistemas fluidizantes, possibilitando a transferência de massa e energia de forma eficiente. Os quatro transportadores de oxigênio apresentaram resistência mecânica acima de 1N (limite de resistência à fratura desejado para processos CLC). De

acordo com os resultados do DRX, os transportadores de oxigênio apresentaram como fase ativa principal o Fe_2O_3 .

Nos testes redox na termobalança, os transportadores de oxigênio com os gases combustíveis H_2 e CH_4 obtiveram 100 % de conversão do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e completa regeneração das partículas na etapa de oxidação após o terceiro ciclo redox. No entanto, o transportador de oxigênio CRJ se destacou com maior porcentagem de fase ativa redutível (91,13 % Fe_2O_3 e 8,22 % MnO_2) e consequentemente, maior capacidade de transporte de oxigênio ($R_{oc} = 3,92$). As partículas transportadoras de oxigênio CRP apresentou um comportamento de ativação durante os três ciclos redox e se destacou com as maiores conversões com o gás H_2 , alcançando o estado de Fe^0 . No entanto, destaca-se que após os três ciclos redox não foi observado problemas de aglomeração e houve a completa regeneração das partículas, sob altas taxa reacionais. A análise da evolução da perda e do ganho de massa da amostra CRP até alcançar a sua estabilidade sob cem (100) ciclos redox na termobalança, com o gás combustível metano, revelou que a sua estabilidade foi alcançada após o ciclo 70 e as suas características estruturais e morfológicas promoveram um inchaço catastrófico de suas partículas.

Portanto, foi possível destacar e selecionar o TO CRJ devido à sua maior reatividade e altas conversões com o gás CH_4 , além de sua alta resistência e adequada taxa de atrito, para ser posteriormente testado no reator de leito fluidizado descontínuo, sob condições operacionais similares aos processos de *Chemical Looping*.

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. et al. Syngas production in a 1.5 kWth biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier. *Energy and Fuels*, v. 35, n. 21, p. 17182– 17196, 4 nov. 2021.
- 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>.
- COZZI, L.; GOULD, T. *World Energy Outlook 2021 : Résumé* IEA Publications. Disponível em: www.iea.org/weo
- Dilmaç, N., Dilmaç, Ö.F., Yardımcı, E. Utilization of Menteş iron ore as oxygen carrier in Chemical-Looping Combustion, *Energy*. 138 (2017) 785–798. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.126>.
- MENDIARA, T. et al. Negative CO₂ emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. *Applied Energy*, v. 232, n. April 2018, p. 657–684, 2018.
- X. Wang, X. Wang, Y. Shao, Z. Jin, B. Jin, Reactivity of a Chinese lean iron ore as oxygen carrier: Kinetics and characterization, *Thermochim Acta*. 670 (2018) 114–122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.017>.
- Zeng, J., Xiao, R., Zhang, S., Zhang, H., Zeng, D., Qiu, Y., Ma, Z. Identifying iron-based oxygen carrier reduction during biomass chemical looping gasification on a thermogravimetric fixed-bed reactor, *Appl Energy*. 229 (2018) 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.025>.
- Zornoza, B., Mendiara, T., Abad, A. Evaluation of oxygen carriers based on manganese-iron mixed oxides prepared from natural ores or industrial waste products for chemical looping processes, *Fuel Processing Technology*. 234 (2022) 107313. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107313>.