



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE (CIEnAm)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E
AMBIENTE/PGENAM**

ANE CAROLINE PEREIRA BORGES

**GASEIFICAÇÃO DE CAVACO DE EUCALIPTO EM ÁGUA
SUPERCRÍTICA NA PRESENÇA DO CATALISADOR NiFe_2O_4**

Salvador
2020

ANE CAROLINE PEREIRA BORGES

**GASEIFICAÇÃO DE CAVACO DE EUCALIPTO EM ÁGUA
SUPERCRÍTICA NA PRESENÇA DO CATALISADOR NiFe_2O_4**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente.

Orientadores:

Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Coorientadora: Profa. Dr. Carine Tondo Alves

Salvador
2020

B732 Borges, Ane Caroline Pereira.
Gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica na
presença do catalisador NiFe_2O_4 / Ane Caroline Pereira Borges. –
Salvador, 2020.
176 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres.
Orientador: Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo
Coorientadora: Profa. Dra. Carine Tondo Alves.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola
Politécnica, 2020.

1. Gaseificação. 2. Eucalipto. 3. Hidrogênio - produção. 4. Água
supercrítica. 5. Catalisador. I. Torres, Ednildo Andrade. II. Melo,
Silvio Alexandre Beisl Vieira de. III. Alves, Carine Tondo. IV.
Universidade Federal da Bahia. V. Título.

CDD.: 541.393

TERMO DE APROVAÇÃO

ANE CAROLINE PEREIRA BORGES

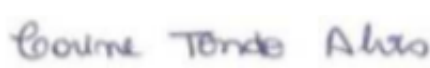
“GASEIFICAÇÃO DE CAVACO DE EUCALIPTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA NA PRESENÇA DO CATALISADOR NiFe_2O_4 ”


Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente.


Examinada por:

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo 
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1997).


Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres 
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1999).

Profa. Dra. Carine Tondo Alves 
Doutora em Engenharia Industrial pela Universidade Federal da Bahia, Brasil (2012).

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira 
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia, Brasil (1997).

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2004).

Profa. Dra. Karen Valverde Pontes 
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2008).

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa 
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1992)

Salvador, 28 de agosto de 2020.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Analice e André, pelo amor e confiança, por serem meu maior exemplo de dedicação e trabalho, e por sempre incentivarem a busca pelos meus ideais;

Ao meu irmão, Luan, pelo afeto, companheirismo e auxílio nas atividades sempre que necessário;

Minha avó Alice e minha tia avó Julia, pelo amor e orações;

Ao meu marido Pierre, por toda cumplicidade, amor, incentivo, positivismo, apoio para eu continuar lutando para alcançar minhas metas;

Aos meus orientadores, Prof. Silvio, Prof^ª. Carine e Prof. Ednildo, por todo apoio, incentivo, confiança e paciência ao longo de toda a jornada;

À Profa. Heloysa Andrade, por abrir as portas do LABCAT para a realização de análises, como também por todo apoio e auxílio nos trabalhos desenvolvidos;

Aos Prof. Jude Onwuidili e Andy Ingram por me receberem na *Aston University* e *University of Birmingham* (UoB) e por abrir as portas dos laboratórios para condução dos experimentos, caracterização. Além de todo ensino, apoio e parceria durante e após o desenvolvimento da pesquisa;

À CAPES pelo apoio financeiro;

Aos meus queridos amigos do LEN, especialmente Marcela, Yamilet, Márcia, Airton, pelo companheirismo, conhecimentos compartilhados, e por todos os momentos de descontração, tornando a longa jornada muito mais prazerosa;

Aos amigos que fiz durante o período do doutorando sanduíche em Birmingham, Ravenna Matos e Douglas Soares, por serem tão receptivos, companheiros, pela alegria do dia a dia e pela disposição em ajudar quando necessário;

Aos meus amigos queridos, pela compreensão nos momentos que não pude estar presente por estar totalmente absorvida pelas coisas que tinha a fazer;

A todos que de alguma forma participaram do desenvolvimento desta dissertação.

A Deus pelo dom da vida e por sempre iluminar meu caminho e me dar vontade/forças para continuar lutando pelos meus sonhos.

BORGES, Ane Caroline Pereira. Gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica na presença do catalisador NiFe_2O_4 . 2020. 176 p. Tese (Doutorado) - Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.

RESUMO

O cavaco de eucalipto representa 30% dos resíduos sólidos gerados na indústria de papel e celulose, cujo aproveitamento térmico para geração de hidrogênio ou gases combustíveis pode ser viabilizado por gaseificação em água supercrítica, uma técnica promissora, mas ainda pouco investigada. A gaseificação em água supercrítica tem como principal vantagem a conversão de biomassa úmida, eliminando o custo da etapa de secagem preliminar, comum em outros tipos de gaseificação. Dada a escassez de dados na literatura sobre a gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica, a presente tese buscou se aprofundar tanto no estudo experimental quanto na modelagem/simulação da cinética química desse processo. O desempenho da gaseificação de eucalipto em água supercrítica foi avaliado em um reator em batelada, para identificação dos principais parâmetros operacionais (temperatura e tempo de residência) que afetam a produção de hidrogênio. O catalisador escolhido foi a ferrita de níquel (NiFe_2O_4), utilizada na gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica a 450 e 500 °C em três diferentes tempos de residência (30, 45 e 60 min). Os dados experimentais originalmente medidos serviram para a proposição de um modelo cinético capaz de prever a concentração dos gases produtos. A presença da NiFe_2O_4 proporcionou um aumento de 45% na produção de hidrogênio quando comparados testes sem catalisador com testes usando 2 g de NiFe_2O_4 . Isto contribuiu para uma redução significativa do resíduo sólido e aumentou a porcentagem de derivados de fenol nos produtos líquidos orgânicos. A maior concentração molar de H_2 (23%) foi obtida a 450 °C, usando-se 2 g de catalisador e 60 minutos de tempo de residência. Os testes realizados após recuperação e reciclo da ferrita de níquel confirmaram o bom desempenho catalítico do catalisador sintetizado pelo método de combustão, com conversão mínima de 86% após o terceiro reciclo. O modelo proposto não foi capaz de descrever com boa exatidão os efeitos da temperatura nas concentrações dos produtos gasosos (H_2 , CO , CH_4 e CO_2), indicando a necessidade de melhoria das estimativas iniciais dos parâmetros. A partir dos dados experimentais foi possível obter informações sobre as rotas de formação do hidrogênio, que se originou principalmente pela reação de reforma a vapor, reação de deslocamento gás d'água e pela reação de decomposição do produto intermediário. De modo geral, os resultados sugerem que a ferrita de níquel apresenta uma atividade catalítica significativa na reação de deslocamento gás d'água e de reforma a vapor, que favorece a produção de hidrogênio na gaseificação em água supercrítica.

Palavras-Chave: gaseificação em água supercrítica, produção de hidrogênio, ferrita de níquel, modelo cinético, catalisador heterogêneo, cavaco de eucalipto.

BORGES, Ane Caroline Pereira. Gasification of eucalyptus chips in supercritical water in the presence of the NiFe_2O_4 catalyst. 2020. 176 p. Thesis (Doctorate) - Interdisciplinary Center for Energy and Environment, Federal University of Bahia, Salvador, 2020.

ABSTRACT

Eucalyptus chips represent 30% of the solid waste generated in the paper and cellulose industry, whose thermal use for generation of hydrogen or combustible gases can be possible by gasification in supercritical water, a promising alternative but it still little investigated. The main advantage of supercritical water gasification is the conversion of wet biomass, avoiding the costly preliminary drying process, as in conventional gasification. Given the scarcity of data of gasification of eucalyptus wood chips in supercritical water in the literature, the present thesis sought to deepen both in the experimental study and modelling of the chemical kinetics of this process. The performance of eucalyptus gasification in supercritical water was evaluated in a batch reactor, evaluating the effect of the main operational parameters (temperature, residence time, catalyst) on hydrogen production. Nickel iron oxide (NiFe_2O_4) was used in the supercritical water gasification of eucalyptus wood chips at 450 and 500 °C and at three different residence times (30, 45 and 60 min). The originally measured experimental data was used to propose a kinetic model capable of predicting the concentration of product gases. The presence of NiFe_2O_4 enhanced 45 % in hydrogen production when tests without catalyst were compared to tests using 2 g of NiFe_2O_4 . This contributed to a significant reduction in solid waste and increasing the percentage of phenol derivatives in organic liquid products. The highest H_2 mol % (23%) was at 450 °C, using 2 g of catalyst and 60 min of residence time. The tests performed using the recovered and recycled nickel iron oxide confirmed the good catalytic performance of this catalyst synthesized by the combustion method, providing a minimum conversion of 86% after the third recline. The proposed model was unable to accurately describe the effects of the temperature on concentrations of the gaseous products (H_2 , CO , CH_4 and CO_2), indicating the need to improve the initial estimates of the parameters. From the experimental data it was possible to obtain information on the hydrogen formation routes, which originated mainly by the steam reform reaction, water-gas shift reaction and the intermediate decomposition reaction. In general, the results suggest that the NiFe_2O_4 catalyst presented significant catalytic activity in water gas shift and steam reforming reactions to produce hydrogen in supercritical water gasification.

Keywords: supercritical water gasification, hydrogen production, nickel iron oxide, kinetic model, heterogeneous catalyst, eucalyptus chip.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases da água.....	25
Figura 2- Efeito da temperatura na formação dos gases.....	28
Figura 3- Efeito da quantidade de biomassa na composição dos produtos gasosos.....	31
Figura 4- Estrutura cristalina da ferrita de níquel.....	46
Figura 5- Análise termogravimétrica do cavaco de eucalipto	69
Figura 6- Fluxograma da síntese de NiFe ₂ O ₄	71
Figura 7- Difratoograma de raios-X do catalisador NiFe ₂ O ₄	74
Figura 8- Teste de redução termoprogramada do NiFe ₂ O ₄	76
Figura 9- Isotermas de adsorção/dessorção do NiFe ₂ O ₄	77
Figura 10- Curvas de TG/DTG da ferrita de níquel	78
Figura 11- FTIR do NiFe ₂ O ₄	80
Figura 12- Micrografia de ferrita de níquel obtida no microscópio eletrônico de transmissão	81
Figura 13- Fotomicrografias obtidas por MEV dos pós de NiFe ₂ O ₄	82
Figura 14- Sistema utilizado para a SCWG	85
Figura 15 - Etapas envolvidas no processo e análises de caracterização	87
Figura 16 – Etapas da análise da fase aquosa.....	90
Figura 17 – Composição dos produtos gasosos para os testes iniciais.....	93
Figura 18 – Diagrama de Pareto: A - temperatura (°C); B - tempo de residência (min); C – catalisador (g).....	95
Figura 19 – Efeito das variáveis de temperatura (A) e catalisador (C) na porcentagem molar de H ₂	96
Figura 20 - Efeito das variáveis de temperatura (A) e tempo de residência (B) na porcentagem molar de H ₂	96
Figura 21 - Efeito das variáveis de catalisador (C) e tempo de residência (B) na porcentagem molar de H ₂	97
Figura 22- Efeito do catalisador NiFe ₂ O ₄ e do tempo de residência a 450 °C na composição dos gases e na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC).....	99
Figura 23- Influência do catalisador NiFe ₂ O ₄ nos testes a 500 °C na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)	101
Figura 24- Balanço material para experimentos a 450 e 500 °C e 60 min de tempo de residência.....	102
Figura 25- Influência do tempo de residência nos testes a 450 °C na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)	103
Figura 26- Balanço material para SCWG do Cavaco de eucalipto a 450 °C e 2 g de NiFe ₂ O ₄ na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)	104
Figura 27- Efeito da temperatura na SCWG do cavaco de eucalipto, 60min e 2 g de NiFe ₂ O ₄ na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)	105
Figura 28- Avaliação qualitativa da coloração do produto líquido, que varia de marrom escuro para os testes sem catalisador e castanho/amarelado para os testes com catalisador.	107

Figura 29 - Influência do tempo de residência na composição do bio-óleo a 450 °C e usando 2 g de NiFe ₂ O ₄	109
Figura 30 – Influência da temperatura na composição do bio-óleo nos testes usando 2 g de NiFe ₂ O ₄ e 60 min.....	110
Figura 31 – Influência da quantidade de catalisador na composição do bio-óleo nos testes a 450 °C e 60 min	111
Figura 32- Influência do catalisador NiFe ₂ O ₄ e temperatura na % de resíduo sólido: (a) Testes a 450 °C e (b) Testes a 450 e 500 °C a 60 min	115
Figura 33 - Curvas de TG (a), DTG (b) e DTA (c) do cavaco de eucalipto (—), catalisador novo (—) e resíduo sólidos a 450 °C (—) e 500 °C (—).....	116
Figura 34 - Influência do NiFe ₂ O ₄ reutilizado na gaseificação do cavaco de eucalipto	118
Figura 35- Padrões de DRX para o catalisador NiFe ₂ O ₄ novo e após reuso	119
Figura 36 - FTIR do catalisador NiFe ₂ O ₄ após reciclo e reuso	120
Figura 37- Vias de decomposição do cavaco de eucalipto na SCWG.....	123
Figura 38 – Fluxograma do algoritmo computacional	131
Figura 39 - Gráfico de Paridade dos valores das concentrações experimentais e calculadas para o cavaco de eucalipto.....	133
Figura 40 - Resultados experimentais e do modelo da SCWG do cavaco de eucalipto (a) 450 °C e (b) 500 °C.....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da água nos estados gasoso, líquido e supercrítico.....	26
Tabela 2- Classificação das regiões de operação SCWG	27
Tabela 3- Artigos experimentais sobre SCWG de biomassa publicados nos últimos 6 anos (continua).....	48
Tabela 4- Análise imediata	60
Tabela 5- Resultado da análise imediata do cavaco de eucalipto	65
Tabela 6- Análise elementar	66
Tabela 7- Composição das Cinzas	67
Tabela 8 – Resultados da análise de EDX da ferrita de níquel.....	79
Tabela 9 – Matriz de planejamento experimental fatorial 2^3 com 3 pontos centrais.....	84
Tabela 10 – Valores mínimo e máximo.....	84
Tabela 11- Resultados dos experimentos e os balanços materiais de SCWG de cavaco de eucalipto	94
Tabela 12- Composição dos gases produzidos	97
Tabela 13- Resultado da análise de TOC	108
Tabela 14 - Composição da fase orgânica em três diferentes tempos de residência usando 2 g de NiFe_2O_4 e 450 °C	112
Tabela 15- Composição da fase orgânica em três diferentes temperaturas usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60min.....	113
Tabela 16- Composição química da fase líquida orgânica a 450 °C e 60min	114
Tabela 17- Resultados de EDX do resíduo sólido	116
Tabela 18– Análise semi-quantitativa da composição do $\text{NiFe}_2\text{O}_4^*$ e tamanho de cristal do NiFe_2O_4 novo e após reuso.....	119
Tabela 19 – Dados experimentais usados na modelagem.	132
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos.....	137

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

BET	Área superficial específica
CF	Teor de carbono fixo
CDTi	<i>Common rail Diesel Turbo Injection</i>
CGEE	Centro de gestão e estudos estratégicos
CHNO	Análise elementar
CIENAM	Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente
CZ	Teor de Cinzas
DCM	Diclorometano
DRX	Difração de raios-X
Ea	Energia de ativação
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia de infravermelho de transmissão de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
GC-TCD	Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
GC-MS	Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa
EGC	Eficiência de gaseificação de carbono
EGH	Eficiência de gaseificação de hidrogênio
FID	Detector de ionização de chamas
HAP	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
K	Constante de equilíbrio
k	Constante de velocidade
LabCat	Laboratório de Catálise e Materiais
LEN	Laboratório de Energia e Gás

MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MV	Teor de voláteis
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
Pc	Pressão crítica
TPR	Reação de redução termoprogramada
SCW	<i>Supercritical water</i> (água supercrítica)
SCWG	<i>Supercritical water gasification</i> (gaseificação em água supercrítica)
T	Temperatura
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
Tc	Temperatura crítica
TDC	Detector de condutividade térmica
TOC	<i>Total organic carbon</i> (Análise de carbono orgânico total)
TG	Análise termogravimétrica
UFBA	Universidade Federal da Bahia
WGS	<i>Water gas shift reaction</i> (reação de deslocamento gás d'água)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	19
INTRODUÇÃO	19
1.1 JUSTIFICATIVA	20
1.2 OBJETIVOS	22
1.2.1 Objetivo Geral	22
1.2.2 Objetivos Específicos.....	22
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	22
CAPÍTULO 2.....	25
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	25
2.1.1 Efeito dos Parâmetros Operacionais	29
2.1.1.1 <i>Temperatura</i>	30
2.1.1.2 <i>Quantidade da matéria prima</i>	30
2.1.1.3 <i>Pressão</i>	31
2.1.1.4 <i>Tempo de residência.....</i>	32
2.1.1.5 <i>Catalisador.....</i>	32
2.1.2 Dificuldades/Limitações Operacionais	33
2.1.2.1 <i>Corrosão e obstrução das linhas.....</i>	33
2.1.2.2 <i>Desativação do catalisador</i>	34
2.2 CATÁLISE NA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	34
2.2.1 Catálise Homogênea.....	36
2.2.2 Catálise Heterogênea.....	37
2.2.2.1 <i>Catalisadores metálicos</i>	37
2.2.2.2 <i>Catalisadores Óxidos</i>	40
2.2.2.3 <i>Métodos de síntese de catalisadores</i>	41
2.2.2.4 <i>Ferrita de Níquel (NiFe₂O₄).....</i>	44
2.3 MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	52
CAPÍTULO 3.....	59
CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO DE EUCALIPTO.....	59
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1.1 Análise Imediata.....	59
3.1.1.1 <i>Teor de umidade</i>	60

3.1.1.2	<i>Teor de voláteis</i>	61
3.1.1.3	<i>Teor de cinzas</i>	61
3.1.1.4	<i>Teor de carbono fixo</i>	62
3.1.2	Análise Elementar	62
3.1.3	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)	63
3.1.4	Poder Calorífico	63
3.1.5	Análise Termogravimétrica (TG)	64
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.2.1	Análise Imediata	64
3.2.2	Análise Elementar	66
3.2.3	EDX	67
3.2.4	PCS e PCI	67
3.2.5	TG	68
3.3	CONCLUSÕES	69
CAPÍTULO 4.		70
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR		70
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1.1	Método de síntese	70
4.1.2	Análises de Caracterização	71
4.1.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	71
4.1.2.2	<i>Reação de Redução Termoprogramada (TPR-H₂)</i>	72
4.1.2.3	<i>Área Superficial Específica</i>	72
4.1.2.4	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	73
4.1.2.5	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX)</i>	73
4.1.2.6	<i>Espectroscopia de Infravermelho de Transformação de Fourier (FTIR)</i>	73
4.1.2.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Transmissão (MET)</i>	73
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.2.1	DRX	74
4.2.2	TPR-H₂	75
4.2.3	Caracterização textural por adsorção de N₂	76
4.2.4	TG	78
4.2.5	EDX	78

4.2.6 FTIR	79
4.2.7 Caracterização morfológica por microscopia	80
4.3 CONCLUSÕES	82
CAPÍTULO 5.	83
GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO CAVACO DE EUCALIPTO EM REATOR EM BATELADA	83
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS	83
5.1.1 Planejamento Experimental	83
5.1.2 Aparato Experimental	84
5.1.3 Testes com e sem Catalisador	86
5.1.4 Análise do Produto Gasoso	87
5.1.5 Análise do produto líquido	88
5.1.5.1 Análise do bio-óleo / Análise cromatográfica	89
5.1.5.2 Análise da fase aquosa / TOC	89
5.1.6 Análise do resíduo sólido	90
5.1.7 Balanço Material de carbono	91
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.2.1 Análise dos gases	97
5.2.1.1 Influência da ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$)	98
5.2.1.2 Efeito do tempo de residência	102
5.2.1.3 Efeito da temperatura	104
5.2.2 Análise da fase líquida	106
5.2.3 Análise do resíduo sólido	114
5.2.4. Reciclo e caracterização do catalisador $NiFe_2O_4$ recuperado	117
5.3 CONCLUSÕES	121
CAPÍTULO 6.	122
MODELO CINÉTICO DE APROXIMAÇÃO	122
6.1 METODOLOGIA	122
6.1.1 Mecanismos cinéticos	124
6.1.2 Balanço de massa	128
6.1.3 Cálculo das constantes de equilíbrio e energia de ativação	129
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	132
6.2.1 Validação do modelo	132

6.2.2 Estimação dos parâmetros cinéticos	135
6.3 CONCLUSÕES	138
CAPÍTULO 7.	139
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
7.1 CONCLUSÕES	139
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
REFERÊNCIAS DE LITERATURA	141
APÊNDICE A – Equações do modelo cinético de Liu et al., (2016)	158
APÊNDICE B – Equações do Modelo cinético de JIN et al., (2015)	160
APÊNDICE C – Equações do Modelo do equilíbrio químico estequiométrico, de Castelo e Friori (2015)	162
APÊNDICE D – Equações do Modelo cinético de Guo et al., (2014)	163
APÊNDICE E – Equações do Modelo Huelsman e Savage (2013)	164
APÊNDICE F – Equações do Modelo cinético segundo Guan, Wei e Savage (2012)	165
APÊNDICE G – Modelo cinético segundo Resende e Savage (2010)	166
APÊNDICE H– Código desenvolvido no MATLAB para o modelo cinético proposto .	168
APÊNDICE I – Tabela das estimativas iniciais dos parâmetros	176

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia renováveis é um desafio em todo o mundo, entre as quais se destaca a biomassa, que pode ser usada para produção de hidrogênio como combustível. O processo de gaseificação de biomassa é uma das alternativas para se obter hidrogênio, mas a matéria prima utilizada deve ter baixo teor de umidade. A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de um sólido em gás combustível, que mantém de 70-80% da energia do combustível original. O processo ocorre a temperaturas elevadas (700-1500 °C) e na presença de um agente de gaseificação (ar ou oxigênio, vapor e dióxido de carbono). No entanto, durante o processo de gaseificação, uma parte do combustível não é convertida em gás, mantendo-se como um produto de condensação (alcatrão) (HERNÁNDEZ; BALLESTEROS; ARANDA, 2013). A qualidade e a quantidade de contaminantes estão relacionadas ao tipo de biomassa utilizada, ao tipo de reator e às as condições operacionais do processo de gaseificação.

A formação de alcatrão é um dos principais problemas da gaseificação de biomassa, pois provoca incrustação e entupimento nas linhas e equipamentos. Além disso, pode ocorrer a polimerização do alcatrão em altas temperaturas, a produção de compostos policíclicos, em casos extremos, até fuligem, e a desativação do catalisador (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003; DUDYNSKI et al. 2015). Portanto, a remoção/redução de alcatrão na gaseificação é um objetivo a ser alcançado.

Uma tecnologia promissora para garantir uma menor formação de alcatrão e elevado rendimento de hidrogênio é a gaseificação de biomassa em água supercrítica (*Supercritical Water Gasification* - SCWG). A principal diferença entre SCWG e as outras tecnologias de gaseificação é o meio utilizado, água supercrítica e gás inerte e/ou vapor, respectivamente. Devido à elevada solubilidade dos produtos orgânicos em água na condição supercrítica, a reatividade aumenta, inibindo significativamente a formação de coque e de alcatrão, o que melhora o desempenho do processo. A velocidade da reação de polimerização desses produtos se reduz pelo fato de estarem diluídos, devido à solvatação das espécies originárias em água supercrítica (KRUSE, 2009). Essa vantagem torna a tecnologia de gaseificação em água supercrítica tecnicamente mais atrativa, pois é um processo que proporciona elevado rendimento e forma pouco alcatrão, além de poder converter biomassa úmida, o que diminui os custos de pré-tratamento. Entretanto, SCWG é um processo a elevadas pressões, que implica em custo de capital elevado devido à necessidade de equipamentos robustos capazes de suportar

pelo menos 250 bar a temperaturas acima de 374 °C. Por essas razões, a avaliação criteriosa da viabilidade técnico-econômica deve ser feita caso a caso, para que os parâmetros operacionais e seus efeitos sejam adequadamente compreendidos para cada tipo de biomassa a gaseificar.

Nesse contexto, o objetivo geral desta tese é o estudo do processo de gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica, na presença de um catalisador heterogêneo preparado para atuar na reação de deslocamento gás d'água (*water-gas shift* - WGS), com foco na maior produção de hidrogênio.

1.1 JUSTIFICATIVA

O estado da Bahia é o quarto maior produtor de eucalipto no Brasil, que ocupa aproximadamente 5,7 milhões de hectares, correspondendo a 73% da área total destinada à plantação de árvores do país. Em 2018 foram consumidos 79,9 milhões de m³ de eucalipto pela indústria de papel e celulose, gerando-se 52 milhões de toneladas de resíduos sólidos (IBÁ, 2019). O principal destino da biomassa de eucalipto é a produção de celulose, mas boa parte dos resíduos é mal aproveitada energeticamente, o que se constitui em uma motivação para a busca de processos que permitam o aproveitamento sustentável desses resíduos, contribuindo tecnologicamente e ambientalmente para o melhor desempenho da indústria de papel e celulose. Em particular, a exploração energética do resíduo de eucalipto pode agregar vantagens socioeconômicas para o desenvolvimento desse setor agrícola, gerando emprego para diversas famílias da zona rural (SANSANIWAL; ROSEN; TYAGI, 2017).

Este trabalho responde a um crescente interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias de produção de combustíveis alternativos, tal como a produção do gás de síntese ou do gás de hidrogênio a partir da gaseificação de biomassa em água supercrítica. Nesse contexto, a presente tese estudou a SCWG do cavaco de eucalipto, resíduo lignocelulósico de alto potencial energético.

O hidrogênio é uma alternativa à utilização dos combustíveis fósseis, através das células a combustível, pois se trata de uma opção que apresenta baixos impactos ambientais. É o elemento químico mais leve e abundante no universo (DOAT, 1985). No entanto, não é encontrado na natureza na forma livre, mas normalmente ligado a outro elemento. Segundo Felfli et al. (1999), o hidrogênio é o elemento que tem a maior densidade energética, com um rendimento energético 2,75 vezes maior do que os outros hidrocarbonetos combustíveis. Pode ser produzido a partir de várias fontes: gás natural, carvão, óleo, água, biomassa. Atualmente, a maior parte do hidrogênio é produzida a partir de combustíveis fósseis, como o gás natural, carvão ou

derivados de petróleo. Em todos esses casos, as emissões de gases de efeito estufa são relevantes. Apenas 4% de hidrogênio é produzido a partir de fontes renováveis (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014), apesar de sua utilização proporcionar a diminuição de impactos ambientais.

A eletrólise da água tem sido uma maneira tradicional de produzir hidrogênio gasoso. Além disso, os processos fotolíticos são outra opção viável se a eficiência desta tecnologia for aprimorada para suportar os custos econômicos. Os tradicionais processos de gaseificação também são outra maneira possível, contudo estão limitados a matérias primas com baixos teores de umidade. Para contornar esse problema, uma alternativa é a gaseificação com água supercrítica (SCWG), uma tecnologia promissora para produzir o gás hidrogênio com uma elevada eficiência a partir de biomassa úmida (KRUSE, 2009).

A gaseificação de biomassa em água supercrítica é um processo relativamente novo, pouco estudado, quando comparado com a gaseificação tradicional, sobretudo quando se trata do processamento da biomassa *in natura*. Embora a gaseificação em água supercrítica aumente a seletividade de produção de hidrogênio, são necessárias altas temperaturas e pressões, que é uma das principais desvantagens da SCWG, pois eleva o custo de capital, tendo em vista que equipamentos mais robustos são necessários para suportar tais condições operacionais. Na ausência de catalisadores, as reações ocorrem em níveis de pressão e temperatura ainda mais altos. Por isso, o uso de catalisadores é de grande importância para que o processo de gaseificação em água supercrítica seja conduzido em condições mais amenas, com aumento do rendimento do processo de produção de hidrogênio, e se torne economicamente viável.

O presente trabalho propôs a utilização de um catalisador heterogêneo à base de óxido de níquel e ferro (ferrita de níquel) para o processo de gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica. Mesmo sendo um catalisador bastante sintetizado, devido a sua alta magnetização, resistividade elétrica, atividade eletroquímica e estrutura magnética (DOPPLER et al. 1988; MALTHA et al. 1994, COSTA et al. 2006a, PATIL et al. 2008), a ferrita de níquel ainda não foi avaliada na SCWG do cavaco de eucalipto. Além disso, optou-se por trabalhar com um catalisador de óxido misto que fosse de baixo custo e com boa estabilidade térmica.

Por ser um processo ainda relativamente novo, ainda são poucos os modelos matemáticos desenvolvidos para gaseificação em água supercrítica. Boa parte dos existentes concentra-se nos compostos modelo, não considerando a biomassa real. Especificamente sobre o cavaco de eucalipto, não existem modelos específicos para a SCWG disponíveis na literatura. A interferência dos componentes da biomassa fornece uma compreensão mais profunda da

conversão da biomassa real. Diante disso, para um melhor entendimento da cinética, a partir dos resultados experimentais, a presente tese propôs um modelo cinético que previsse a concentração dos gases produtos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar o processo de gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica na presença do catalisador NiFe_2O_4 visando a produção de hidrogênio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a composição química e as propriedades físico-químicas do cavaco de eucalipto antes do processo de SCWG;
- Sintetizar o catalisador NiFe_2O_4 pelo método de combustão para ser avaliado na reação de deslocamento gás d'água;
- Identificar as mudanças sofridas no catalisador de ferrita de níquel durante o processo catalítico;
- Investigar experimentalmente a cinética do processo de gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica usando um reator catalítico em escala de bancada;
- Avaliar os efeitos dos principais parâmetros operacionais (temperatura e tempo de residência) na SCWG;
- Caracterizar os produtos (gasosos e líquidos) e o resíduo sólido gerados na gaseificação;
- Propor um modelo cinético da gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica com base nos produtos líquidos obtidos.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese está organizada em sete capítulos, sendo este Capítulo 1 introdutório, com os objetivos gerais e específicos, e a estrutura da tese.

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica e uma revisão de literatura sobre a gaseificação de biomassa em água supercrítica, discutindo-se os seguintes tópicos: efeitos dos parâmetros operacionais (temperatura, catalisador, tempo de residência, pressão, concentração, tamanho de partícula); limitações operacionais; catálise em fluidos supercrítico (catálise

homogênea e catálise heterogênea); principais métodos de síntese de catalisador, as principais características da ferrita de níquel e os modelos matemáticos mais recentes (cinético e termodinâmico) da gaseificação em água supercrítica.

O Capítulo 3 trata da caracterização do cavaco de eucalipto, com a descrição detalhada das análises físico-químicas de caracterização da biomassa *in natura*, necessárias ao conhecimento das principais propriedades do cavaco de eucalipto.

O Capítulo 4 descreve a síntese e a caracterização do catalisador heterogêneo escolhido (ferrita de níquel), abordando o método de síntese, as etapas de obtenção do catalisador, as análises de caracterização, assim como os resultados dessas análises para o catalisador sintetizado, antes do teste catalítico.

O Capítulo 5 apresenta os resultados experimentais do estudo cinético do processo de gaseificação do cavaco de *Eucalyptus grandis* em água supercrítica usando o catalisador NiFe_2O_4 . É descrito o aparato experimental utilizado e são detalhados os procedimentos experimentais adotados. Faz-se ainda a avaliação de todos os parâmetros operacionais investigados e a discussão dos resultados da caracterização dos produtos gasoso e líquido, e do resíduo sólido. O capítulo também descreve a metodologia e resultados da recuperação e reutilização do catalisador.

O Capítulo 6 apresenta a modelagem cinética. São descritas as considerações e as reações decorrentes, incluindo os resultados da validação do modelo.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

Durante o desenvolvimento do presente trabalho foram publicados:

- **Periódicos**

FUEL – 2019 (Qualis A1):

BORGES, A. C. P.; ONWUDILI, J. A.; ANDRADE, H. M. C.; ALVES, C. T.; VIEIRA DE MELO, S. A. B., TORRES, E. A. Catalytic supercritical water gasification of eucalyptus wood chips in a batch reactor, *Fuel* 255 (2019) 115804, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115804>.

ENERGIES – 2020 (Qualis A2):

BORGES, A. C. P.; ONWUDILI, J. A.; ANDRADE, H. M. C.; ALVES, C. T.; INGRAM, A.; VIEIRA DE MELO, S. A. B., TORRES, E. A. Catalytic properties and recycling of NiFe_2O_4 catalyst for hydrogen production by supercritical water gasification of eucalyptus wood chips. *Energies* 13 (2020) 4553, <https://doi.org/10.3390/en13174553>.

- **Eventos Internacionais**

ICPRE 2018 - 3rd International Conference on Power and Renewable Energy):

BORGES, A. C. P.; ONWUIDILI, J. A. ; ALVES, C. T. ; INGRAM, A. ; ANDRADE, H. M. C. ; TORRES, E. A. ; VIEIRA DE MELO, S. A. B. . Supercritical Water Gasification of Eucalyptus Wood Chips Using NiFe_2O_4 as a Catalyst. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186401002>, v. 64, p. 4, 2018.

IMRC 2017 – XXVI International Materials Research Congress:

BORGES, A. C. P.; ALVES, C. T.; FIUZA, R.; ANDRADE, H. M. C. ; INGRAM, A. ; Vieira de Melo, S.A.B. ; TORRES, E. A. . PREPARATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS BY COMBUSTION REACTION FOR WATER GAS SHIFT REACTION. In: IMRC 2017 - XXVI International Materials Research Congress, 2017, Cancun. XXVI International Materials Research Congress, 2017.

FCH2 - Fuel Cell & Hydrogen Technical Conference (2017) (Resumo / Banner):

BORGES, A. C. P.; ALVES, C. T. ; FIUZA, R. ; ANDRADE, H. M. C. ; INGRAM, A. ; Vieira de Melo, S.A.B. ; TORRES, E. A. Heterogenous catalyst, NiFe_2O_4 , for the water gas shift (WGS) reaction to improve hydrogen yields. In: FCH2 – Fuel Cell & Hydrogen Technical Conference, 2017, Birmingham.

CAPÍTULO 2

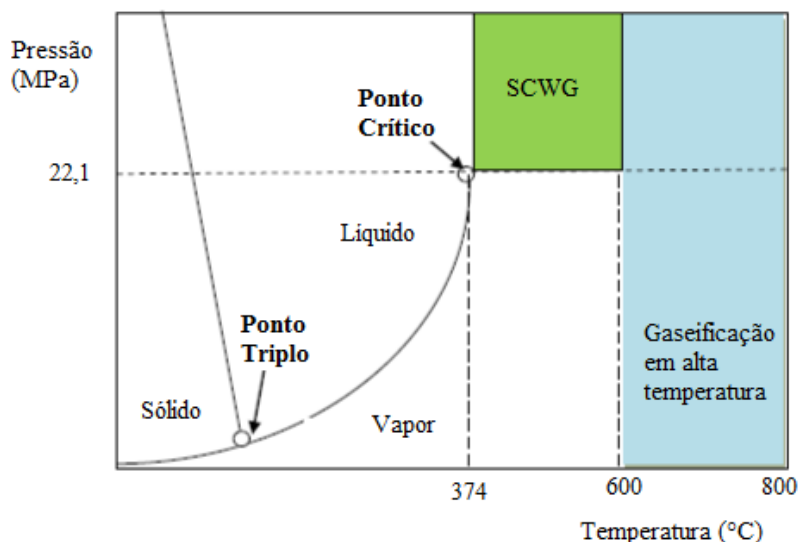
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

O processo de gaseificação em água supercrítica (SCWG) ocorre a altas pressões e altas temperaturas, próximas ao ponto crítico da água ou acima deste. Nessas condições, a água é utilizada como o agente oxidante para a decomposição dos compostos orgânicos. Devido às propriedades peculiares da água supercrítica (constante dielétrica, viscosidade, difusividade), os compostos orgânicos podem ser decompostos sem a presença de oxigênio. O papel da água como solvente e reagente torna a SCWG um processo promissor para a conversão de biomassa úmida em combustíveis líquidos e gasosos.

A Figura 1 ilustra o diagrama de fases da água, onde o ponto crítico é identificado, bem como a região de fluido supercrítico. O ponto crítico representa a maior temperatura e pressão que uma substância pode existir como líquido e vapor em equilíbrio. A partir desse ponto a distinção entre a fase líquida e gasosa não existe mais.

Figura 1 - Diagrama de fases da água



Acima da sua temperatura crítica ($T_c = 374 \text{ °C}$) e da sua pressão crítica ($P_c = 22,1 \text{ MPa}$), a água supercrítica (*supercritical water* - SCW) apresenta propriedades mais próximas ao vapor de água, como a viscosidade e a difusividade, e também características mais semelhantes às da água líquida, como a densidade (Tabela 1). Essas características contribuem para que a água

supercrítica penetre mais facilmente nos poros da biomassa proporcionando reações mais rápidas e efetivas.

Tabela 1 - Propriedades da água nos estados gasoso, líquido e supercrítico.

Propriedade	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (cP)	Difusividade (mm ² /s)
Gás	1	0,01	0,1
Fluido supercrítico	100-800	0,05-0,1	0,01-0,1
Líquido	1000	0,5-1,0	0,001

Fonte: HITCHEN; DEAN, 1993.

Devido aos efeitos das condições de temperatura e pressão utilizadas para obtenção da água no estado supercrítico, observa-se uma mudança no comportamento dielétrico da água, permitindo que a água supercrítica atue como solvente para compostos apolares. Nas condições supercríticas, a constante dielétrica é reduzida, o que possibilita que a água solubilize compostos orgânicos, podendo ser empregada como meio reacional na gaseificação de biomassa em água supercrítica (MATSUMURA et al. 2005; ZHANG; CHAMPAGNE; XU, 2011). Além disso, trata-se de um solvente não tóxico, não inflamável, abundante e de baixo custo. Por isso, há grande vantagens em se usar a água supercrítica como solvente, ao invés de solventes orgânicos comuns.

Na região supercrítica, a alta temperatura mantém a viscosidade próxima às observadas nos gases, aumentando as taxas de difusão, o que contribui para uma grande taxa de dissolução de compostos, e conseqüentemente melhores condições de operação com maiores rendimentos. A alta pressão mantém a densidade do fluido próxima à dos líquidos, aumentando a condutividade térmica (BOUKIS et al. 2003). Essas mudanças fazem da água supercrítica uma boa opção como solvente para muitas reações, como gaseificação, oxidação, etc.

Quando a água está em condições supercríticas, à pressão constante, o aumento da temperatura e a redução da densidade ocasionam o enfraquecimento das ligações de hidrogênio das suas moléculas e conseqüentemente a constante dielétrica diminui (SHAW et al. 1991; SCHMIEDER et al. 2000). Essa redução da constante dielétrica provoca alteração na capacidade de solubilidade da água. Assim, a água nas condições supercríticas se torna capaz de dissolver completamente muitos compostos orgânicos, resultando em um meio reacional

homogêneo (LEE; KIM; IHM, 2002; OSADA et al. 2006), o que possibilita reações rápidas de compostos orgânicos (MATSUMURA, 2002; YOSHIDA et al. 2003).

A principal diferença entre a SCWG e as outras técnicas de gaseificação está na termoquímica relacionada ao meio utilizado (água supercrítica, gás e/ou vapor inerte). Em torno do seu ponto crítico, a água apresenta alto produto iônico $[H^+][OH^-] \sim 10^{-11} \text{ (mol/L)}^2$ (MATSUMURA et al. 2005). Devido à alta concentração de íons H^+ e OH^- , a água pode atuar efetivamente nas reações orgânicas como catalisador ácido ou básico, contribuindo na degradação dos componentes da biomassa. Os macroconstituintes da biomassa lignocelulósica (lignina, celulose e hemicelulose) se dissolvem na água supercrítica. Estes constituintes são subdivididos em açúcares simples, que são gaseificados com o aumento da temperatura e da pressão, enquanto os compostos fenólicos presentes na estrutura da lignina são reformados para gases simples, como H_2 , CO , CO_2 e CH_4 (FANG et al. 2008; KRUSE, 2008).

Segundo Lacho-Perez et al., (2015), o processo SCWG pode ser classificado em três regiões de operação conforme as temperaturas de reação, indicadas na Tabela 2. A Região I ($T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$) é a região supercrítica de altíssima temperatura. É a região em que mais se converte biomassa em hidrogênio, além de produzir quase nada de alcatrão. Não é necessário o uso de catalisador, pois a elevadas temperaturas a reação de *shift* é favorecida, aumentando a rápida conversão de hidrogênio. No entanto, também é utilizado catalisador quando se deseja melhorar ainda mais o rendimento de H_2 e na conversão de carbono, evitando-se a formação de carvão.

Tabela 2- Classificação das regiões de operação SCWG

Faixa de Temperatura	Uso de catalisador	Produto Principal
Elevadas temperaturas ($T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$)	-	gás hidrogênio
Temperatura intermediária ($T_c < T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$)	X	gás metano outros gases de
Baixas temperaturas ($T < T_c$)	X	moléculas orgânicas menores

Fonte: Adaptado de Basu e Mettanat (2009)

$$T_c (H_2O) = 374 \text{ }^\circ\text{C}$$

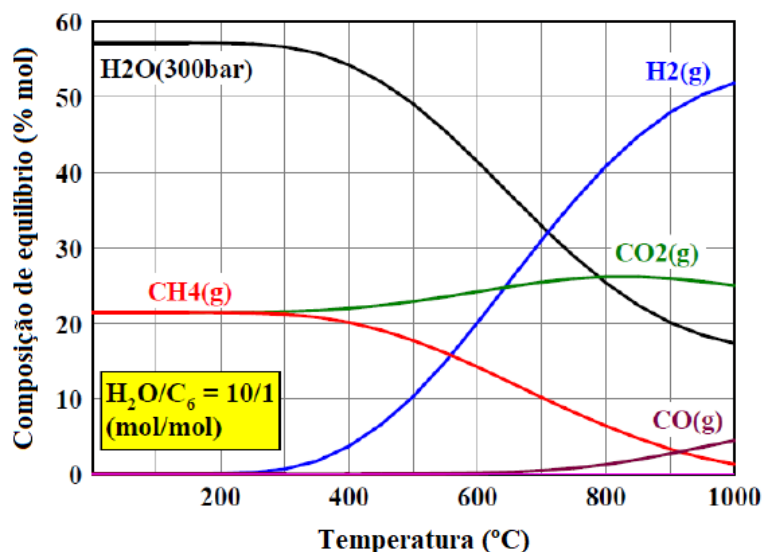
A Região II ($T_c < T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$) é a região supercrítica de alta temperatura. É favorável para conversão em gás rico em metano e com alto rendimento de alcatrão, devido às condições de repolimerização dos produtos hidrolíticos. É necessário o uso de catalisador de metais nobres

para reduzir a formação de alcatrão. O uso de catalisadores heterogêneos metálicos também permite o aumento da produção de hidrogênio em temperaturas mais baixas que 500 °C.

A Região III ($T < T_c$) é a região subcrítica, abaixo da temperatura crítica. O processo é mais lento, sendo necessário o uso de catalisador. Possui uma grande probabilidade de formação de alcatrão.

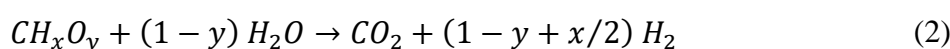
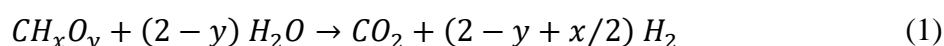
A Figura 2 ilustra o efeito da temperatura do processo na composição dos gases formados durante a gaseificação em água supercrítica sem catalisador. Os produtos gasosos são compostos principalmente por CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . A formação dos gases CO , CO_2 e H_2 ocorre, sobretudo, a partir das reações envolvendo os produtos intermediários, enquanto CH_4 é produzido a partir das reações de metanação e hidrogenação. É possível observar que metano é o gás predominante em temperaturas mais baixas (< 500 °C); somente acima de 600 °C que o teor de metano começa a decrescer, e o gás hidrogênio se torna o produto predominante. A reação de deslocamento gás d'água (*water gas shift reaction - WGS*) é menos exotérmica que a reação de metanação, o que torna a reação *WGS* termodinamicamente mais favorável a altas temperaturas. Já a reação de reforma a vapor é termodinamicamente mais favorável a temperaturas mais altas, por ser uma reação endotérmica. Por isso, o observado aumento da porcentagem molar de H_2 e CO_2 acima de 600 °C evidencia que a reação de reforma a vapor prevalece a temperaturas mais altas. De forma a garantir uma maior produção de hidrogênio a temperaturas mais brandas, e permitir operar com equipamentos mais simples, é necessário o uso de catalisadores que atuem na reação *WGS*.

Figura 2- Efeito da temperatura na formação dos gases

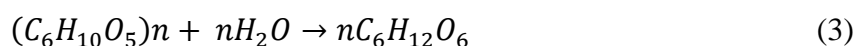


Fonte: Adaptado de Behnia et al., (2013)

Segundo Reddy et al. (2014), algumas das principais reações que ocorrem durante a gaseificação de biomassa em água supercrítica são as reações de hidrólise, reforma a vapor, metanação e de deslocamento gás d'água, como demonstrado nas equações (1) a (10). As composições dos produtos gasosos estão relacionadas às características e à concentração de biomassa utilizada, às condições de processo e ao tipo de reator. Reddy et al. (2014) mostraram que o rendimento do gás hidrogênio e a eficiência são maiores para uma menor concentração de biomassa, enquanto as de metano e dióxido de carbono aumentam, assim como os teores de alcatrão e carvão.



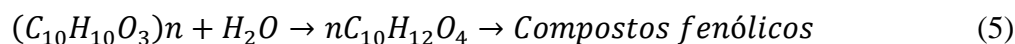
Hidrólise da celulose:



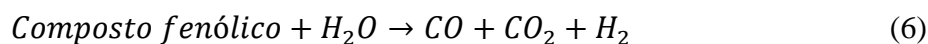
Reação de reforma da glicose:



Hidrólise da lignina:



Reforma a vapor:



Reação de deslocamento gás d'água (WGS):



Reação de metanação do CO:



Reação de metanação do CO₂:



Reação de hidrogenação:



2.1.1 Efeito dos Parâmetros Operacionais

As condições de processo, a concentração da biomassa utilizada, a distribuição de tamanhos das partículas, o tempo de residência, a temperatura de reação e o tipo de catalisador utilizado, são fatores que afetam a composição dos produtos gasosos.

2.1.1.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que possui efeito mais significativo na gaseificação da biomassa em água supercrítica, independente do uso ou não de catalisador. À medida que a temperatura aumenta, o produto sólido é decomposto, os produtos intermediários líquidos são convertidos em moléculas de baixo peso e a formação de gás aumenta (STILLINGER; RAHMAN, 1972). Na SCWG, a água supercrítica, devido a sua mudança no comportamento dielétrico, possibilita que a água sulubilize compostos orgânicos facilmente, o que possibilita reações rápidas que favorecem a produção de moléculas menores como CO, H₂O, CH₄, CO₂, etc.

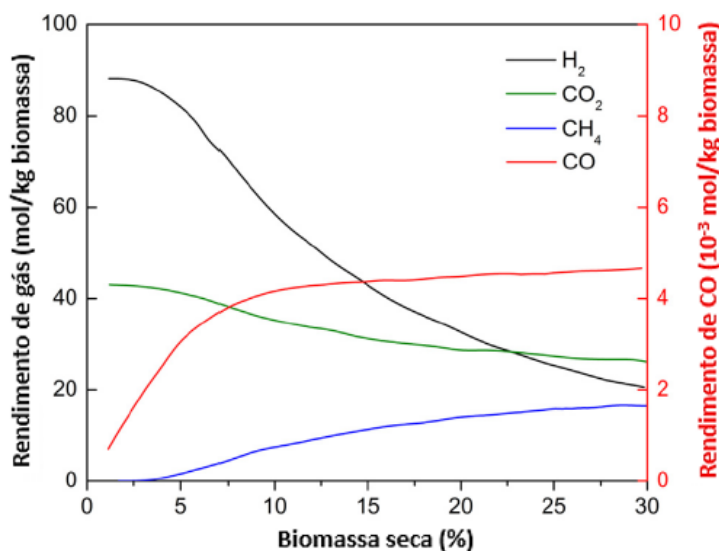
As principais rotas de produção de hidrogênio a partir da gaseificação da biomassa em água supercrítica são a partir das reações de reforma e deslocamento gás d'água. O aumento da temperatura torna a reação de WGS dominante, por ser uma reação fracamente exotérmica, aumentando assim os rendimentos de H₂ e CO₂, e reduzindo os de CO (SIMONEIT, 1984). Em temperaturas elevadas predomina a formação de hidrogênio. No entanto, os rendimentos de metano e monóxido de carbono são mais altos em baixas temperaturas, pois a reação de metanação é favorecida nessas condições.

Basu e Mettanant (2009) estudaram os efeitos da temperatura sobre a SCWG da casca de arroz a 32 MPa e 60 minutos de tempo de residência e obtiveram altas concentrações de hidrogênio (15-30 mol/kg) para temperaturas superiores a 627 °C. Os resultados obtidos por esses autores foram coerentes com as condições experimentais utilizadas. Como visto na Figura 2, acima de 600 °C a tendência é formar mais hidrogênio durante a SCWG de biomassa.

2.1.1.2 Quantidade da matéria prima

Assim como a temperatura, a quantidade de matéria prima também afeta a composição dos produtos gasosos. Reddy et al. (2014) mostraram que o rendimento do gás hidrogênio e a eficiência da gaseificação são maiores quando utilizada uma menor quantidade de biomassa. No entanto, são obtidos maiores rendimentos de metano quando se utilizam maiores concentrações de matéria prima (Figura 3). Esse aumento de biomassa também favorece o aumento dos teores de alcatrão e carvão, pois, dependendo das condições operacionais, a biomassa não é totalmente gaseificada.

Figura 3- Efeito da quantidade de biomassa na composição dos produtos gasosos



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

Uma quantidade elevada de biomassa tem um efeito negativo sobre o rendimento dos gases e causa problemas de obstrução no reator (LU et al. 2006). A grande quantidade de matéria prima impossibilita que a gaseificação seja completa, provocando a formação de alcatrão e fuligem durante o processo. Não ocorrendo a gaseificação completa, há uma redução do rendimento dos produtos gasosos que, segundo Matsumura et al. (2005), pode ser explicada pela saturação da parede do reator com a biomassa adsorvida. Essa saturação pode ser devido à não homogeneização da mistura, mas também devido ao acúmulo de cinzas nas paredes do reator. Além disso, o tamanho das partículas também pode favorecer o acúmulo da matéria no leito reacional e, conseqüentemente, interferir na composição dos produtos gasosos. A saturação de biomassa ou o acúmulo de cinzas nas paredes do reator podem interferir na troca de calor, na adsorção dos gases formados e, conseqüentemente, na redução do rendimento do produto gasoso.

2.1.1.3 Pressão

Para entender os efeitos da pressão é necessário examinar as propriedades da água nas condições supercríticas. De forma similar ao efeito da temperatura, o produto iônico também aumenta com o aumento da pressão. Porém, a densidade aumenta com a pressão, à temperatura constante. Essas condições favorecem os mecanismos iônicos, conseqüentemente o aumento da taxa de hidrólise (KYOUNG et al. 2007). Devido ao aumento do produto iônico da água, há maior concentração de íons H⁺ e OH⁻ no meio reacional, e esses íons quebram uma ou mais

ligações das as moléculas orgânicas, formando os monômeros. Essa reação normalmente é catalisada por catalisadores ácidos ou básicos, mas devido ao aumento do produto iônico, a reação de hidrólise é catalisada pela própria água supercrítica.

Em estudo realizado por Simoneit (1984), que investigou os efeitos da pressão (5-45 MPa) na SCWG da glicose e do glicerol, foi observado um efeito mínimo do aumento da pressão sobre o rendimento dos produtos gasosos. Sato et al. (2006) relataram que os rendimentos de H₂, CH₄ e CO₂ aumentaram inicialmente com o aumento da pressão, mas permaneceram constantes após atingir 400 °C.

2.1.1.4 Tempo de residência

À temperatura constante, o aumento do tempo de residência proporciona uma maior conversão da biomassa em produto gasoso e líquido, e uma menor formação de resíduo sólido. A fase aquosa do produto líquido apresenta um menor teor de carbono orgânico total. No entanto, longos tempos de residência e baixas temperaturas (<500 °C) favorecem a maior formação de alcatrão. Segundo Byrd; Pant; Gupta (2007), a conversão da biomassa e o rendimento de hidrogênio aumentam com o tempo de residência somente até um certo ponto, a partir do qual não ocorrem mudanças significativas.

Susanti et al. (2012) estudaram a influência do tempo de residência da gaseificação do isooctano em água supercrítica, e foi observado que o rendimento total de gases aumentou de 1,1 para 2,8 L/g com o aumento do tempo de residência de 6 para 33 segundos. Basu e Mettanant (2009) também observaram que o melhor rendimento de H₂ (3,26 mol/mol) foi para o tempo de residência na ordem de segundos (1 min). A maior formação de alcatrão ocorre com experimentos realizados a baixas temperaturas e com longos tempo de residência.

2.1.1.5 Catalisador

Os catalisadores podem ser usados não só para reduzir a temperatura e a pressão necessárias para a produção dos gases combustíveis, mas também para aumentar a atividade e a seletividade. O uso do catalisador adequado permite a gaseificação dos produtos intermediários de modo a evitar a formação de materiais poliméricos e eventuais carbonizações.

Os catalisadores homogêneos oferecem uma alta performance na gaseificação em água supercrítica. Esses catalisadores geralmente promovem a quebra das ligações C-C, assim como

reduzem a temperatura de degradação da celulose acelerando a formação de produtos líquidos a partir desse constituinte (STILLINGER; RAHMAN, 1972; FANG et al. 2004). Estudos relataram que K_2CO_3 , NaOH e KOH favorecem a decomposição dos carboidratos de glicose, frutose, mesmo a temperaturas inferiores a 100 °C (MATSUMURA et al. 2005; GUO et al. 2010). No entanto, devido ao fato da água atuar como um solvente apolar nas condições supercríticas, a solubilidade dos sais na água supercrítica é extremamente baixa, o que aumenta a incidência de corrosão, incrustação.

Diferente dos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos possuem como grande vantagem a facilidade de recuperação, regeneração e reutilização. Comercialmente, os mais utilizados são à base de níquel, devido a sua alta atividade catalítica, facilidade de recuperação e regeneração, e o baixo custo. Entre eles o Ni/MgO mostra uma alta atividade catalítica, especialmente para biomassa (MINOWA; ZHEN; OGI, 1998).

2.1.2 Dificuldades/Limitações Operacionais

Esta seção descreve os principais desafios enfrentados pelos pesquisadores que trabalham com a gaseificação em água supercrítica, tais como corrosão, obstrução das linhas e desativação do catalisador, e algumas possíveis soluções que podem ser adotadas para superá-los. Além disso, pode-se citar o alto custo de capital, a recuperação de catalisadores homogêneos e a ação das paredes do reator como catalisador.

2.1.2.1 Corrosão e obstrução das linhas

Um dos principais problemas da gaseificação em água supercrítica é a corrosão e a obstrução das linhas, além da incrustação, que geralmente são causadas pela precipitação de impurezas inorgânicas da matéria prima utilizada. A obstrução decorrente do depósito de sais é um dos maiores problemas quando se faz uso do catalisador alcalino.

Algumas soluções que vem sendo utilizadas para evitar as obstruções por precipitação é o sistema de limpeza para remoção de resíduo, utilizando água, ar e uma escova metálica macia após cada experimento (TAPAH, 2013). Também se utiliza H_2O_2 para limpeza (ANTAL et al. 2000). Matsumura (2002) realizou um pré-tratamento da biomassa para que componentes alcalinos fossem removidos e pudesse assim evitar problemas de obstruções.

É importante conhecer previamente a composição da matéria prima a ser utilizada, pois dependendo dos componentes, como por exemplo, cálcio, enxofre, magnésio, podem corroborar com o problema de precipitação, assim como afetar negativamente a atividade do catalisador (MATSUMURA, 2002). Além desses componentes, o cloro e o fósforo também são indesejáveis na composição. Dependendo das condições de operação do processo, esses elementos são oxidados e os ácidos correspondentes são formados, acarretando a corrosão nas paredes do reator (KRITZER; BOUKIS; DINJUS, 1999).

A corrosão severa é observada para ligas de níquel o que significa que podem não ser tão adequadas para uso no processo SCWG (ANTAL et al. 2000). Boukis et al., (2003) realizaram experimentos utilizando reator com a liga 625 a base de Ni exposta ao metanol a 25 MPa e 600 °C e não observaram corrosão.

2.1.2.2 Desativação do catalisador

A desativação do catalisador na gaseificação em água supercrítica ocorre principalmente pela deposição de intermediários no catalisador. Segundo Antal et al. (2000), o acúmulo de cinzas nas paredes do reator pode reduzir o acesso da matéria prima ao metal catalítico, o que causaria alterações na composição do gás com o tempo. Considerando que o sítio ativo do catalisador é um metal, como no caso da ferrita de níquel, que durante as reações no reator poder ocorrer a redução metálica do níquel e/ou de ferro para formação metálica.

Para Elliot (2008), a desativação dos catalisadores de níquel é devido ao envenenamento do sítio ativo por compostos inorgânicos proveniente da matéria prima. Tentando solucionar esse problema, o autor liquefez a biomassa antes de entrar no reator. No entanto o problema só foi atenuado, pois os minerais da biomassa precipitaram acarretando o entupimento do catalisador.

2.2 CATÁLISE NA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

A produção de hidrogênio durante a gaseificação em água supercrítica se dá por duas vias principais: pela reação de deslocamento do monóxido de carbono pelo vapor d'água (reação de deslocamento gás d'água) (Equação 11) ou reforma a vapor do metano (Equação 12).



Ambas as reações necessitam de uma elevada energia para que ocorram no sentido direto. Logo, apenas a altas temperaturas é possível obter uma conversão significativa. Entretanto, operar em tais condições aumenta o custo associado com o processo devido ao gasto com equipamentos apropriados e energia para compressão e aquecimento. Isso se deve, principalmente, ao processo de SCWG, uma vez que seu meio reacional, a água, possui um alto calor específico (GUO et al. 2010; AZADI; FARNOOD, 2011). A utilização de catalisadores em uma reação pode não apenas reduzir sua energia de ativação, mas também minimizar a produção de produtos indesejados como o coque, e de compostos intermediários, aumentando a seletividade do produto desejado, além de fragmentar as cadeias de certos compostos orgânicos para facilitar sua reatividade (CORREA; KRUSE, 2018).

Um bom catalisador para a gaseificação de biomassa em água supercrítica deve ser capaz de ajudar a quebrar as ligações C-C, de permitir o rápido equilíbrio durante a reação de água-gás (WGS - reação de shift) e hidrogenação (PETERSON et al. 2008), e de acelerar a fragmentação da ligação C-O. O catalisador deve ser capaz de auxiliar na gaseificação dos intermediários reativos, que são rapidamente formados a partir da reação de hidrólise dos componentes da biomassa, para evitar a geração de materiais poliméricos. Fatores como estabilidade, vida útil, eficiência e custo afetam a seleção de um catalisador. Sabe-se que o uso de catalisador pode aumentar o custo operacional devido ao seu alto valor. Por isso, é de interesse o uso de catalisador de baixo custo e de fácil separação dos produtos.

Há uma vasta literatura voltada para o estudo e a aplicação de catalisadores, tanto homogêneos (GUO et al. 2010; DING et al. 2014; GE, JIN, GUO, 2014; SHEIKHDAVOODI et al. 2015), quanto heterogêneos (YOSHIDA; OSHIMA; MATSUMURA, 2004; YAMAGUCHI et al. 2009; GUO et al. 2010; LU; LI; GUO, 2014) na SCWG. Catalisadores homogêneos encontram-se dispersos na mesma fase que os reagentes, geralmente líquida, e por isso apresentam diversas desvantagens quando comparados com os heterogêneos, principalmente por causar corrosão, entupimento e incrustação dos equipamentos, além de posterior necessidade de processos de separação para sua recuperação, o que representa custo adicional.

Yoshida, Oshima e Matsumura (2004) gaseificaram lignina e celulose utilizando catalisador de níquel em um reator em batelada em água supercrítica a 400 °C, 25 MPa e 25min de tempo de residência. A eficiência da gaseificação foi baixa quando se utilizou pouca quantidade de catalisador (0,04 g). Contudo, aumentar a quantidade de catalisador de 0,04 para 0,08 g levou a um notável aumento da eficiência de gaseificação de hidrogênio (59%), o que

revelou o efeito positivo do uso do catalisador de níquel na SCWG desses componentes. Sealock e Elliot (1991) usaram o Ni como catalisador para gaseificação de madeira a 450 °C e 34 MPa por 150 min. Eles obtiveram rendimento máximo de metano de 0,22 g de CH₄ / g de madeira, correspondente a 33% em volume de CH₄ no gás de produto. Assim, os catalisadores a base de níquel demonstram ser uma boa opção, não apenas porque são em geral de custo relativamente baixo, mas também por promoverem a reação de deslocamento gás d'água e, dessa forma, reduzir a formação de alcatrão devido a sua capacidade de degradar compostos orgânicos.

2.2.1 Catálise Homogênea

Os catalisadores homogêneos tradicionalmente aplicados são os sais à base de metais alcalinos. O efeito catalítico dos catalisadores de metais alcalinos (NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, etc.) na gaseificação da biomassa em água supercrítica vem sendo bastante pesquisado. A principal característica desse tipo de catalisador é que geralmente favorece a produção de H₂ a partir da reação de deslocamento gás d'água (CORREA; KRUSE, 2018; GUO et al. 2010; LU; LI; GUO, 2014).

Ding et al. (2014) relataram a eficiência do catalisador KOH para a SCWG da celulose, onde se obteve um aumento da produção de H₂ de 194% a uma temperatura de 400 °C. Sheikhdavoodi et al. (2015) também constataram uma maior atividade do KOH no SCWG do bagaço de cana-de-açúcar para diferentes temperaturas. Comparando com outros catalisadores homogêneos testados, o resultado seguiu a ordem KOH > NaOH = K₂CO₃ > KHCO₃ > NaHCO₃. Esta tendência é, em parte, confirmada pelo levantamento feito por Ge, Jin e Guo (2014) para a gaseificação supercrítica do carvão visando a produção de hidrogênio, onde o KOH se sobressai, juntamente com o K₂CO₃ e o NaOH, seguidos do Na₂CO₃ e, com pior desempenho, o Ca(OH)₂.

Embora catalisadores homogêneos, como metais alcalinos, sejam dissolvidos em água supercrítica para catalisar reações de deslocamento gás d'água, proporcionando o alto rendimento de hidrogênio, são de difícil recuperação. Uma alternativa para separação do catalisador do material não reagido, nas condições supercríticas, é a modificação das condições de temperatura e pressão, que levam a uma alteração nas propriedades da água. Outros problemas comuns encontrados no uso de catalisadores homogêneos são corrosão, incrustação e a obstrução do reator.

2.2.2 Catálise Heterogênea

Um catalisador à base de um metal de transição é um catalisador heterogêneo típico para SCWG, pois oferece alta seletividade, alta atividade catalítica e alto nível de conversão de carbono em gás a temperaturas mais baixas (GUO et al. 2010). Entre os catalisadores à base de metais, o catalisador de níquel é uma boa opção. Não somente devido ao custo benefício, mas também por atuar efetivamente na reação de *WGS* evitando a formação de alcatrão. No entanto, os metais também são componentes típicos das paredes do reator, o que indica podem interferir nas taxas de reação, até mesmo quando não é usado nenhum catalisador. Em experimentos realizados por Elliot (2008), os únicos metais que permaneceram na forma elementar após o teste foram o níquel e o cobre.

Muitos pesquisadores vêm investigando o uso de catalisadores no processo de gaseificação em água supercrítica para entender melhor sua reatividade e estabilidade. A grande maioria das pesquisas indica que a conversão da biomassa é acelerada quando se faz uso de catalisador de níquel. Elliot, Sealock e Baker, (1993), Waldner e Vogel (2005), Elliott (2008) realizaram experimentos para avaliar o desempenho de gaseificação hidrotérmica utilizando Ni como catalisador. Segundo eles, a estrutura química e física do catalisador de Ni sofre modificações nas condições hidrotérmicas, e essas modificações melhoram as reações de gaseificação da biomassa até mesmo em condições subcríticas.

Nakagawa et al. (2004) observaram que o catalisador de níquel à base de carbono (Ni/C) mostra uma alta atividade catalítica na SCWG. Furuasawa et al., (2007a, 2007b) também relataram isso, e ainda observaram a influência da área de superfície do catalisador nos resultados. O rendimento de gases de carbono pode aumentar para catalisadores que possuem uma maior área de superfície.

2.2.2.1 Catalisadores metálicos

Os metais nobres são resistentes à corrosão e à oxidação, bem como à sinterização em meios hidrotérmicos (AZADI; FARNOOD, 2011). Dentre eles, os catalisadores à base de paládio, rutênio, ródio e platina apresentam elevada atividade e seletividade para H₂ na SCWG, e são muito utilizados como ativadores para melhorar a ação dos catalisadores de Ni (ELLIOT, 2008, AZADI; FARNOOD, 2011; LU; LI; GUO, 2014). Yamaguchi et al. (2009) comprovaram isso em seu estudo de SCWG da lignina, onde obtiveram as seguintes tendências de atividade

catalítica e de seletividade de hidrogênio, respectivamente: Ru > Rh > Pt > Pd > Ni e Pd > Ru > Pt > Rh > Ni. Esta ordem também foi observada por Crvadahakinala et al. (2012), com exceção do ródio, que teve um desempenho superior à platina e aproximado ao do rutênio para a seletividade de produção de H₂ durante a SCWG de uma fração de bio-óleo solúvel em água.

Os catalisadores suportados de metais nobres mais comuns são o Ru suportado em TiO₂, Al₂O₃ e carvão ativado; Pt e Pd suportados em carvão ativado e Al₂O₃ (OSADA et al. 2006; SATO; INDA; ITOH, 2011). Karakus et al. (2013) observaram que a Pt suportada em óxido de alumínio propicia uma seletividade e rendimento muito maior (96 mol%) do que o Ru no mesmo suporte (10 mol %) para a produção de H₂ a partir da SCWG de 2-propanol em baixas temperaturas. Osada et al. (2006), durante a gaseificação hidrotérmica de lignina utilizando catalisadores de Ru com suporte de TiO₂, γ -Al₂O₃ e carvão ativado, perceberam que a seletividade do CH₄ se reduzia enquanto a do H₂ aumentava, com o aumento do número de ciclos de reutilização desses catalisadores. Entretanto, catalisadores à base de Ru são facilmente desativados por traços de enxofre, o que inibe a atividade catalítica por adsorção ou reação com o metal (WALDNER, 2007). Por isso, é fundamental utilizar métodos de separação eficazes para garantir que não haverá vestígios deste componente nos catalisadores de Ru antes de sua utilização.

Nas ligas com Ni, esses metais tendem a ser de grande ajuda para aumentar a vida útil dos catalisadores, evitando a sinterização por cristalização, a exemplo de Ni-Pt, e Ni-Pd suportados em carvão ativado (LEE et al. 2015). O níquel de Raney é um catalisador produzido a partir da liga metálica Ni-Al, que possui altos rendimentos na SCWG e um baixo custo (LEE et al. 2015, OSADA et al. 2006; SATO; INDA; ITOH, 2011). O catalisador de níquel costuma atuar na quebra de cadeias longas em cadeias menores, o que leva a um elevado consumo da matéria orgânica. Entretanto, também age como promotor de ruptura da ligação C-O, conduzindo ao consumo do hidrogênio produzido para a formação de metano (AZADI; FARNOOD, 2011; SHEIKHAYOODI et al. 2015).

Por outro lado, este tipo de catalisador é facilmente desativado, reduzindo sua vida útil. Isso ocorre devido ao acúmulo de resíduos de carbono e outros produtos em seus sítios ativos superficiais e por cristalização devido ao meio aquoso em elevadas temperaturas (LU; LI; GUO, 2014). Em seu trabalho, Waldner e Vogel (2005) descrevem este efeito durante a gaseificação de esterco e resíduos florestais para a produção de metano, que resultou na contaminação do catalisador por deposição de carbono.

Uma solução para este problema pode ser a inserção de estabilizadores metálicos para repelir a impregnação de carbono, dispersar o Ni e evitar a mudança de fase (LU; LI; GUO, 2014). Jin et al. (2017) mostraram que catalisadores bimetálicos de Zn-Ni e Cu-Ni são mais estáveis e conduzem a um maior rendimento de gás hidrogênio na gaseificação supercrítica de furfural.

Esforços têm sido empreendidos para descobrir meios de tornar o Ni de Raney mais seletivo para a formação de H₂. Azadi e Farnood (2011) mostraram que encerrar a reação antes que se complete é uma das formas de se obter o rendimento de H₂ maior que o de CH₄, apesar da elevada possibilidade de impregnação do catalisador por carbono. Outra forma viável de aumentar a produção de hidrogênio é adicionar metais como estanho, molibdênio ou ferro, alterando a superfície do catalisador ao criar locais defeituosos e ligas com o Ni, que funcionarão como inibidores da metanação (HUBER; SHABAKER; DUMESIC, 2003).

Contudo, o meio mais utilizado para aumentar essa seletividade é utilizando suportes porosos e resistentes, nos quais o catalisador encontra-se disperso. Nesse sentido, Lu et al. (2014) testaram suportes de Al₂O₃ impregnados com alguns óxidos. Constataram que o suporte de CeO₂/Al₂O₃ foi o que obteve melhor resultado quanto à seletividade e a conversão de H₂, seguido pelo La₂O₃/Al₂O₃, enquanto os de ZrO₂/Al₂O₃, Al₂O₃ e MgO/Al₂O₃ não apresentaram uma diferença tão expressiva entre si, apesar de todos terem tido desempenho superior à amostra sem suporte. Além disso, foi observado que o CeO₂/Al₂O₃ conferiu um aumento de estabilidade do catalisador devido à capacidade do CeO₂ de reagir com o carbono impregnado, oxidando-o. Em outro estudo, Kang et al. (2016) estabeleceram a sequência do melhor para o pior suporte para catalisador de níquel aplicado na SCWG da lignina para geração de H₂: Al₂O₃ > TiO₂ > carvão ativado > ZrO₂ > MgO.

É possível perceber que a facilidade de modificar os catalisadores metálicos (como o de Ni) para alcançar o produto desejado é o que os leva a serem mais utilizados em processos industriais. Entretanto, vale ressaltar que, além das alterações químicas feitas no catalisador, tanto as nuances da alimentação quanto as condições operacionais afetam fortemente a reação (AZADI; FARNOOD, 2011).

2.2.2.2 Catalisadores Óxidos

Os óxidos não são comumente utilizados como catalisadores na SCWG. Os poucos que já foram estudados para esta função são CaO , ZrO_2 , CeO_2 e RuO_2 . Apesar de ter uma atividade menor que os catalisadores homogêneos, como o hidróxido de sódio, segundo Watanabe; Inomata; Arai (2002), o óxido de zircônio é altamente seletivo para a produção de H_2 e atua como um inibidor da metanação. Por exemplo, o óxido de zircônio garantiu a produção de duas vezes mais H_2 em comparação com os resultados obtidos da gaseificação não-catalítica de glicose e celulose.

Recentemente, misturas de óxidos decorrentes da associação entre eles, formando os óxidos mistos, têm chamado atenção. Estes óxidos são facilmente identificados pois contêm mais de um cátion em sua estrutura, que pode ser bimetálica, trimetálica, etc. Os óxidos mistos possuem uma ampla gama de aplicabilidade na área de saúde, na indústria química e em centros de pesquisa acadêmica. Di et al. (2017) mostraram que é possível remover fármacos e poluentes como o arsênio com a utilização de óxidos mistos metálicos à base de Zn-Fe para a descontaminação de efluentes. Já Ali et al. (2015) produziram e analisaram a eficiência eletroquímica de eletrodos dos nano óxidos mistos $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CaMnO_3 e Ca_2CuO_3 para super capacitores.

A maior aplicabilidade destes óxidos se encontra na catálise heterogênea, tanto como catalisadores, quanto como suportes, devido às suas propriedades únicas, entre as quais podem ser citadas a elevada seletividade em um meio reacional, a porosidade, a área superficial, o poder regenerativo e a resistência a altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos, além do comportamento redox e ácido-básico, e serem relativamente baratos (COPELAND et al. 2013; GARRIDO et al. 2013).

Catalisadores sintetizados a partir de óxidos mistos têm apresentado valores de atividade superiores aos dos óxidos comuns em várias reações orgânicas. Óxidos mistos também têm sido utilizados em reações de deslocamento gás d'água, como foi o caso do $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ utilizado por Silva et al. (2018), e em reações de decomposição de metano para a produção de H_2 , como o óxido de perovskita LaNiO_3 ou o óxido de NiAl_2O_4 . García-Sancho et al. (2018), após testar vários catalisadores com Ni, observaram que os suportados por óxidos mistos Mg-Al apresentaram maior atividade catalítica para a decomposição do metano e menor contaminação dos sítios ativos.

Recentemente, Akizuki e Oshima (2017) avaliaram a influência do comportamento ácido na atividade do catalisador Nb_2O_5 em comparação com TiO_2 e $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ em água supercrítica a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $25 - 65\text{ MPa}$. Estes estudos mostram o desenvolvimento das linhas de pesquisa rumo à aplicação de catalisadores de óxidos mistos em meios supercríticos, o que, se analisado em conjunto com suas propriedades, parece ser um caminho relevante para a gaseificação em água supercrítica.

2.2.2.3 Métodos de síntese de catalisadores

Segundo Busca (2014), para a síntese de catalisadores deve-se levar em consideração a presença dos seguintes itens:

- O composto ativo que detém os sítios ativos é o maior (ou único) responsável pela atividade catalítica do catalisador;

- O composto que servirá como suporte, caso o catalisador seja suportado, tem como função basicamente conferir a maior dispersão possível para o composto ativo, aumentando a área superficial, podendo ou não influenciar na atividade do catalisador;

- Promotores (ou ativadores) aplicados aos catalisadores para melhorar suas propriedades e eficiência catalítica. Segundo Morales, Weckhuysen (2006), existem diversas classificações para promotores, sendo elas: estruturais e eletrônicos. Os promotores estruturais influenciam na dispersão do catalisador na superfície do suporte, fazendo com que a estrutura da fase ativa seja mais favorável para a reação desejada. Os promotores eletrônicos são os promotores que facilitam os processos de transferência eletrônica, que vão facilitar a ocorrência das reações químicas; exercem influência tanto na atividade catalítica como na seletividade do catalisador. Os promotores também podem ser classificados em estruturais, que, segundo Busca (2014), também são chamados de estabilizadores, pois impedem a sinterização do catalisador.

- Estabilizadores, promotores estruturais, que atuam reduzindo a probabilidade de ocorrência de contaminação e sinterização dos catalisadores, tornando-os mais estáveis perante as condições reacionais e produtos principais e intermediários gerados.

A forma como o catalisador é preparado afeta diretamente as suas características, como na dispersão da fase ativa no suporte, na área da superfície de contato, sua uniformidade, entre outras, que alteram a atividade catalítica. Em geral, os métodos de síntese mais comuns são o de precipitação, co-precipitação, impregnação, sol-gel e combustão.

- **Precipitação**

A precipitação é o método mais comumente utilizado para síntese de catalisadores de óxido misto, devido à sua simplicidade quanto ao custo e aparato experimental. Suas etapas geralmente constam de preparo de uma solução supersaturada com a mistura dos sais precursores correspondentes, seguido de nucleação e crescimento de uma nova fase substituindo a anterior a partir da cristalização. A partir disso, são realizadas a separação, a secagem, a calcinação e a ativação. Óxidos básicos, como a alumina e a sílica, são exemplos de produtos obtidos a partir da precipitação (ALVES, 2012).

- **Co-precipitação**

Na co-precipitação, um ou mais precursores (sais dos metais), na forma de soluções aquosas, são misturados e a mistura é precipitada na forma de hidróxidos ou carbonatos. Na precipitação, ocorre a formação de uma mistura em nível molecular mantendo-se a homogeneidade química durante a calcinação. Dessa maneira, a co-precipitação é um processo que prepara soluções homogêneas que contenham os cátions desejados através de sua co-precipitação simultânea e estequiométrica, formando um sólido insolúvel. É um método rápido, simples e acessível para síntese de óxidos de ferro, de forma que o tamanho e a forma das partículas, bem como sua composição, dependem do tipo de sal precursor (cloretos, sulfatos ou nitratos) (MAAZ et al. 2009).

- **Método de Impregnação**

Este processo é um dos mais simples de operar e o mais comum para a síntese de catalisadores suportados, principalmente quanto aos aplicados à SCWG, como mostram Shirai et al. (2014) ao sintetizarem Ru suportado em grafite para a conversão supercrítica de resíduo de etanol da produção de eucalipto. Consta em colocar a solução precursora da fase ativa em contato com o suporte, geralmente óxidos metálicos, penetrando em seus poros sem, no entanto, dependendo de qual seja o suporte, esses óxidos metálicos poderem ou não interagir quimicamente com a superfície destes. O catalisador adquire a morfologia, textura e resistência mecânica do suporte. As etapas de secagem, calcinação e escolha do agente ativo são de extrema

importância, pois influenciam diretamente na dispersão dos metais sobre o suporte e na atividade, bem como na vida útil do catalisador (LE, 1987).

- **Método de síntese sol-gel**

Hiratsuka, Santillo e Pulcinelli (1995) definem “sol” como suspensões de partículas sólidas dispersas em uma fase líquida, ou colóides. Ambos os sóis e géis são tipos de colóides. A diferença entre um e outro está na viscosidade do meio, no grau de agregação das partículas coloidais, formando ou não uma rede que vai deixar a viscosidade maior ou menor. Esta rede sólida tridimensional é construída pela agregação de partículas da suspensão coloidal atraídas entre si por forças de van der Waals e eletrostática, pois seu tamanho da ordem de nanômetros faz com que as forças gravitacionais sejam anuladas. A construção dessa rede representa a transformação do sol em gel, que adquire um aspecto elástico, e é o princípio base do método em questão (PIERRE, 1998).

Os compostos usados como precursores devem ser solúveis no meio reacional e reativos, para participar das reações de formação do gel. Maaz et al. (2009) relatam alguns exemplos de precursores, como os sais inorgânicos em solução aquosa, óxidos, hidróxidos, complexos, alcóxidos, β -dicetonas, carboxilatos, sais pré-formados, etc.

O produto gerado é classificado de acordo com o processo de secagem: se o líquido encapsulado for extraído por evaporação (à pressão ambiente) é chamado de xerogel, enquanto que, se for proveniente de secagem em condição supercrítica, é conhecido como aerogel, e, por fim, se a mistura foi criodessecada (desidratada por liofilização) resultará no criogel (PIERRE, 1998).

- **Método de combustão**

O método de combustão é uma técnica simples e rápida para obter materiais com propriedades físicas e químicas desejáveis, de alta estabilidade térmica e com baixo custo de produção. Assim, a reação de combustão pode atingir temperaturas elevadas suficientes para garantir a cristalização, produzindo pós quimicamente homogêneos de elevada pureza, que são muitas vezes constituídos por partículas nanométricas (COSTA et al. 2006a; PATIL, 2008; ALVES et al. 2013).

O catalisador é sintetizado a partir da reação de combustão dos sais dos metais de interesse e um combustível. A ureia é um exemplo de combustível bastante utilizado para este tipo de reação, pelo fato de proporcionar pouca formação de gases e por possuir baixo poder de redução. Outra vantagem desse método é que não necessita uma fonte externa para conduzir a reação, pois o calor necessário é fornecido pela própria reação (COSTA et al. 2006a; PATIL, 2008; ALVES et al. 2013).

Nesse método, durante o procedimento, a mistura é aquecida e, quando atinge uma certa temperatura, entra em ignição através da reação de combustão autossustentada e rápida, resultando em um pó seco e fino. Os subprodutos gasosos da combustão inibem a aglutinação das partículas por funcionarem como barreiras que evitam seu contato umas com as outras, facilitando a operação (MOKKELBOST et al. 2004; COSTA et al. 2006a). Por utilizar reagentes hidratados como agente oxidante, a mistura é mais facilmente homogeneizada e, após a combustão, resulta em um produto também mais homogêneo.

Diante da revisão da literatura sobre as características dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, decidiu-se na presente trabalhar com um catalisador heterogêneo que se adequasse às informações da revisão de literatura, fosse de baixo custo e que proporcionasse também inovação ao trabalho. Por isso escolheu-se a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) para ser utilizado como catalisador na gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica. Para que o catalisador apresentasse alta estabilidade térmica, propriedades químicas e físicas desejáveis, e ao mesmo tempo utilizando um método de síntese rápido e de baixo custo de produção, escolheu-se o método de combustão.

2.2.2.4 Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

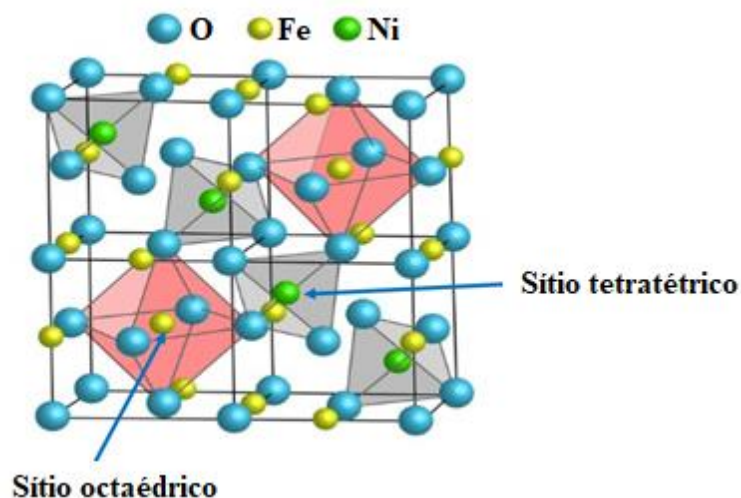
As ferritas apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio, semelhante ao mineral espinélio, MgAl_2O_4 e possui fórmula mínima AB_2O_4 , em que A representa os cátions divalentes e B representa os cátions trivalentes. A estrutura desse espinélio é cúbica de face centrada, em que os cátions divalentes A^{2+} estão distribuídos nos sítios tetraédricos e os cátions trivalentes B^{3+} estão distribuídos nos sítios octaédricos. Tal distribuição é denominada de espinélio normal. Quando os íons divalentes estão nos sítios octaédricos e os trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos, as ferritas são classificadas como espinélio inverso. Devido à presença de íons Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, no lugar do A ou do B, as ferritas apresentam propriedades magnéticas (COSTA; MORELLI; KIMINAMI, 2004).

Os óxidos de ferro, principalmente a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), são bastante usados em reações catalíticas na indústria, por apresentarem características semicondutoras que são adequadas para processos de oxirredução, destacando-se para as reações de oxidação seletiva de hidrocarbonetos. A presença do cátion no sistema MFe_2O_4 leva a um aumento das propriedades redox do sistema (DESHPANDE; DATE, 1996; LELIS et al. 2004).

As ferritas são materiais cerâmicos que, por apresentarem propriedades elétricas e magnéticas, vêm sendo bastante estudados ao longo dos anos. Devido a estas propriedades, as ferritas são aplicadas amplamente em diversos dispositivos eletrônicos: em circuitos de computadores, fontes de potência, dispositivos de micro-ondas, absorvedores de radiação eletromagnética, transformadores de alta frequência em equipamentos eletrônicos, etc. (SIMÕES et al. 2009). Devido a sua estabilidade química e por sua atividade catalítica em reações de oxirredução, as ferritas também são utilizadas na eletrocatalise (DOPPLER et al. 1988; MALTHA et al. 1994).

A ferrita de níquel vem se destacando devido a algumas de suas características, como sua alta magnetização, alta resistividade elétrica, alta atividade eletroquímica e estrutura magnética exclusiva (SEN et al. 2015; KHAN et al. 2017). As propriedades magnéticas da NiFe_2O_4 são devido à presença e forma de distribuição dos cátions de níquel divalentes, que permitem aplicações em algumas técnicas específicas, tais como: ferrofluidos, catalisadores, materiais de ânodos para baterias de lítio, sensores de gás, absorção de microondas e biomedicina (DOPPLER et al. 1988; MALTHA et al. 1994; SIMÕES et al. 2009).

O catalisador NiFe_2O_4 é um exemplo de um espinélio inverso, pois na sua estrutura observa-se que os cátions divalentes de níquel (Ni^{2+}) ocupam preferencialmente os sítios octaédricos devido à distribuição de carga desse íon no campo cristalino. Enquanto que para os cátions trivalentes de ferro (Fe^{3+}), metade ocupa os sítios octaédricos e a outra metade os sítios tetraédricos. A ferrita de níquel apresenta uma estrutura unitária ocupada com 32 ânions de oxigênios O^{2-} , com 8 cátions divalentes e 8 cátions trivalentes nos sítios octaédricos (A), e com 8 cátions trivalentes nos sítios tetraédricos (B) (Figura 4) (THANG; RIJNDERS; BLANK, 2005).

Figura 4- Estrutura cristalina da ferrita de níquel

Fonte: Adaptado de CDTi (2019)

As ferritas são materiais que apresentam estabilidade térmica e química, de baixo custo e de fácil processamento. O método mais convencional para produção de ferritas é o método cerâmico, um método físico que consiste na mistura dos óxidos por moagem, cujo produto final apresenta pouca homogeneidade, baixa produtividade e presença de fases não desejadas (AKTHER et al. 2007).

Como exemplos de métodos não convencionais que vêm sendo utilizados podem-se citar a co-precipitação (LI; LIU; GAO, 2009; MAAZ et al. 2009), a reação de combustão (COSTA; MORELLI; KIMINAMI, 2004; COSTA et al. 2006), e o método sol-gel (LI; LIU; GAO, 2009). A escolha do método de preparação das ferritas é muito importante, pois afeta as suas características magnéticas e elétricas, como também sua composição, estrutura do catalisador e, conseqüentemente, a atividade catalítica do sistema. Assim, a síntese por reação de combustão apresenta-se como uma alternativa para obtenção de ferritas com alto grau de pureza, pó uniforme, e com a vantagem de ser um método eficaz e de melhor viabilidade.

Na presente tese, a ferrita de níquel foi escolhida como catalisador heterogêneo para a gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica por se tratar de um óxido misto com alta estabilidade térmica, e devido ao método de síntese escolhido, método de combustão, proporcionar que o catalisador sintetizado apresente estrutura mesoporosa, o que facilitará a adsorção durante as reações, além de ser um catalisador cujo uso na gaseificação de cavaco de eucalipto em água supercrítica é inédito.

A Tabela 3 apresenta os mais recentes estudos experimentais de gaseificação de biomassa em água supercrítica, com e sem catalisador. Analisando a Tabela 3, observa-se que apenas um

trabalho foi realizado usando o resíduo de eucalipto como matéria prima previamente, o trabalho de Shirai et al. (2014), que faz uso do Ru/C como catalisador. A tabela também revela que nenhum trabalho foi realizado previamente utilizando a ferrita de níquel como catalisador na gaseificação em água supercrítica com o cavaco de eucalipto ou com qualquer outra biomassa. Isto motivou ainda mais a realização do presente trabalho. Mas para o melhor entendimento da cinética do processo, também foi necessário propor um modelo matemático que avaliasse os principais produtos intermediários formados durante as reações.

Tabela 3- Artigos experimentais sobre SCWG de biomassa publicados nos últimos 6 anos (continua)

Biomassa	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo de residência (min)	Catalisador	Referência
Resíduo de comida	420-480	26-30	40	Ni/Al ₂ O ₃ ; Ni/9La-Al ₂ O ₃	Su et al., 2020
Bagaço de cana-de-açúcar e casca de frutas cítricas	300-500	22-25	50	Ni Raney	Kumar e Reddy, 2019
Resíduo de óleo de cozinha	375-675	23-25	15-60	Ru/Al ₂ O ₃ ; Ni-Si-Al ₂ O ₃ ; K ₂ CO ₃ ; Na ₂ CO ₃	Nanda et al. 2019
Resíduo de comida	550-850	23-30	1-15	-	Chen et al. 2019
	400-450	32-50	60	trona; K ₂ CO ₃ ; cinzas de algas	Duman et al. 2018
Folha de palmeira-dendem	400	25	30	Ni/MgO; Zn/MgO suportados e dopado	Mastuli et al. 2019
	380	22,1	8-32	NiO/MgO; CuO/MgO; ZnO/MgO	Mastuli et al. 2017
Microalga chlorella sp	355-405	28	30	Ni/rGO; Cu/rGO; Co/rGO; Mn/rGO; Cr/rGO	Zafarghandi, Hadi e Sabet, 2019
	355-405	17,5-26,5	15-45	NiO/SiO ₂ ; MnO ₂ /SiO ₂	Samiee-Zafarghandi et al. 2018a
	380	22,5	30	-	Samiee-Zafarghandi et al. 2018b
Palha de trigo	300-550	21-23	40-70	Ru/Al ₂ O ₃ ; Ni-Si-Al ₂ O ₃	Nanda et al. 2018
	300-500	23-25	15-45	-	Nanda et al. 2016a
Bagaço de cana-de-açúcar	600-750	23-25	5-20	K ₂ CO ₃ ; Na ₂ CO ₃ ; Ni-Raney	Cao et al. 2018
Areia betuminosa	550-700	23	15-60	FeCl ₃ ; ZnCl ₂ ; Ni/Si-Al ₂ O ₃ ; Ru/Al ₂ O ₃	Rana et al. 2018

Tabela 3- Artigos experimentais sobre SCWG de biomassa publicados nos últimos (continua)

Biomassa	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo de residência (min)	Catalisador	Referência
Água residuais do moinho de azeitona	530	25	20	KOH; K ₂ CO ₃ ; NaOH; Na ₂ CO ₃	Casademont et al. 2018
	400-600	25	30-150 s	Ni/Al ₂ O ₃ ; Ru/Al ₂ O ₃	Ekin e Akgün, 2018
Lamas de depuração	500-600	25	5-60 s	-	Amrullah e Matsumura, 2018
Palha de milho	650	22,5	30	-	Chen et al. 2018
Alga verde (scenedesmus dimorphus)	550	25	45	-	Molino et al. 2017a
Lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos	550	25	20-60	Ni/Al ₂ O ₃	Molino et al. 2017b
Microalga marinha (enteromorpha interstitialis)	400-440	25	5-30	Ni-Fe-Al ₂ O ₃ ; Ru-Ni-Fe/Al ₂ O ₃	Norouzi et al. 2017
Phleum pratense	450-650	23-25	15-45	Na ₂ CO ₃ ; K ₂ CO ₃ KOH; NaOH	Nanda, Dalai e Kozinski, 2016
Alga marinha (cladophora glomerata)	380-460	27	5-30	Algal hydrochar	Safari, Norouzi e Tavasoli, 2016
Casca de amêndoa/palha de cevada/caule de canola, palha de arroz, casca de noz, palha de trigo	440	25	15	-	Salimi et al. 2016
	440	25	15	-	Safari et al. 2015
Farinha de canola/palha de trigo/pheleum pratense	650	26	50	Na ₂ CO ₃ ; K ₂ CO ₃ ; No-Ce/Al ₂ O ₃ ; Ni/Al ₂ O ₃ ; Ru/Al ₂ O ₃	Kang et al. 2016

Tabela 3- Artigos experimentais sobre SCWG de biomassa publicados nos últimos 6 anos (continua)

Biomassa	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo de residência (min)	Catalisador	Referência
Farinha de canola/palha de trigo/pheleum pratense	650	26	50	Na ₂ CO ₃ ; K ₂ CO ₃ ; No-Ce/Al ₂ O ₃ ; Ni/Al ₂ O ₃ ; Ru/Al ₂ O ₃	Kang et al. 2016
Licor negro	600-700	25	22,5	-	Blasio et al. 2016
Microalga (acutodesmus obliquus)	600-690	28	140-150 s	-	Elsayed et al. 2016
Resíduo do tratamento primário da industria de papel	450	27	15-120	Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ; K ₂ CO ₃	Louw, Schwarz e Burger, 2016
Estrume de cavalo	400-600	23-25	15-45	NaOH; Na ₂ CO ₃ ; K ₂ CO ₃	Nanda et al. 2016b
Casca de banana; casca de coco; casca de limão; casca de laranja; casca de aloe vera; casca de abacaxi; bagaço da cana-de-açúcar	400-600	23-25	15-45	NaOH; K ₂ CO ₃	Nanda et al. 2016c
Palha de arroz	400-440	26	10-30	-	Salimi et al. 2016
Microalga verde (Chlorella vulgaris; scenedesmus quadricauda)	385	26	15	Ni/Al ₂ O ₃ ; Ni Raney	Tiong et al. 2016
Serragem de pinheiro; serragem de abeto	500-600	20-42,5	60	K ₂ CO ₃	Cengiz et al. 2016

Tabela 3- Artigos experimentais sobre SCWG de biomassa publicados nos últimos 6 anos (conclusão)

Biomassa	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo de residência (min)	Catalisador	Referência
Pinheiro	300-550	23-25	20-60	Ni/Al ₂ O ₃ ; Ru/Al ₂ O ₃ ; NaOH; KOH	Nanda et al. 2016d
	400-550	-	30	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ; KOH; CaMg(CO ₃) ₂ ; (Mg, Fe) ₂ SiO ₄	Ding et al. 2014
	300-500	23-25	15-45	-	Nanda et al. 2016a
Cachos de frutas	380	24	8	-	Sivasangar et al. 2015
Bagaço	400	24	15	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Mehrani et al. 2015
Polpa de fruta	400-600	25	0-60	Ru/C	Elif e Nezihe, 2016
Resíduo de eucalipto	400	37	5	Ru/C	Shirai et al. 2014
Casca de amendoim	400	22-24	20	LiOH; KOH; NaOH; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ CO ₃ ; K ₂ CO ₃ ; Ni Raney	Jin et al. 2014
Carvão	750	23-26,5	5	Na ₂ CO ₃ ; K ₂ CO ₃ ; Ca(OH) ₂ ; NaOH; KOH	Ge, Jin e Guo, 2014

2.3 MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Para descrever os possíveis fenômenos envolvidos em um processo são desenvolvidos modelos matemáticos que estudam os processos termoquímicos durante as reações e avaliam a influência dos principais parâmetros operacionais, prevendo a composição do gás produto, poder calorífico, e eficiência do processo. Os modelos matemáticos podem ser classificados em cinético e de equilíbrio químico.

O modelo de equilíbrio químico é utilizado para prever a composição do gás produzido de forma genérica, pois exige apenas o conhecimento das propriedades termodinâmicas das espécies consideradas. Não considera todas as reações envolvidas no processo, não leva em consideração o tipo de gaseificador e assume que o tempo de residência é suficiente para atingir o equilíbrio. Além disso, desconsidera a formação de qualquer carbono sólido e que as taxas de reação são extremamente rápidas.

A modelagem do equilíbrio químico considera que o sistema está na composição mais estável, quando a energia livre de Gibbs é mínima. No entanto, em função da temperatura de operação, esse equilíbrio pode não existir. Dados da literatura mostram que esse tipo de modelo se ajusta aos dados experimentais para altas temperaturas. Segundo Lettelier et al. (2010), a hipótese de equilíbrio químico só pode ser utilizada para temperaturas acima de 740 °C, pois abaixo dessa temperatura a cinética de reação é muito baixa.

O modelo de equilíbrio químico pode ser resolvido de forma estequiométrica ou não estequiométrica. Ambas as formas de resolução especificam os dados de temperatura e pressão, e buscam minimizar a energia livre de Gibbs. A diferença entre ambos é que na resolução do modelo de equilíbrio químico da forma estequiométrica o número de moles é substituído pelo grau de extensão da reação. Já no modelo não estequiométrico, a resolução é expressa em termos do número de moles. Segundo Yan, Guo e Lu (2006), as duas aproximações são equivalentes.

Os modelos cinéticos preveem o perfil da composição do gás a partir da proposição dos mecanismos cinéticos envolvidos durante a gaseificação da biomassa, considerando também a formação de compostos intermediários. Dados da literatura mostram que a maioria dos modelos cinéticos propostos dividem o processo de gaseificação em água supercrítica em duas etapas: a primeira de decomposição da biomassa e a outra da gaseificação em si.

Para que os mecanismos propostos sejam os mais próximos da realidade, são necessárias as condições iniciais e o tempo de residência em cada condição para a determinação dos dados cinéticos. Isto porque a decomposição da biomassa ocorre em escala de minutos, e os mecanismos de decomposição da biomassa variam com a temperatura, tempos de reação e biomassa utilizada. A seguir são apresentados alguns modelos de gaseificação em água supercrítica.

- **Modelo cinético segundo Resende e Savage (2010)**

Resende e Savage (2010) propuseram o primeiro modelo cinético para gaseificação em água supercrítica que descreve individualmente a formação das espécies gasosas. O modelo é composto por 11 reações e para simplificação de reações que apresentam compostos intermediários é definido uma espécie intermediária genérica (Apêndice G).

A primeira etapa da gaseificação prevista é de hidrólise, que ocorre de maneira rápida. O modelo supõe que a etapa de hidrólise gere somente monômeros, sem a formação de oligômeros intermediários. A segunda etapa compreende a formação de intermediários a partir dos monômeros gerados na hidrólise. No entanto, os autores consideraram que todos os possíveis intermediários formados são representados como um único composto do tipo $C_xH_yO_z$, e que podem continuar reagindo para formar outros gases. A terceira e quarta etapa representam a reforma a vapor dos intermediários. As etapas seguintes englobam a decomposição do intermediário genérico $C_xH_yO_z$ nos produtos principais da gaseificação: CO, CO₂, CH₄, H₂ e carvão. Somente as reações de metanação e deslocamento gás d'água são consideradas como reações reversíveis previstas no modelo.

Para o cálculo das constantes de equilíbrio, todas as reações foram consideradas de primeira ordem com relação a concentração de cada uma das espécies, além de reator do tipo descontínuo, isotérmico e de volume constante. Os valores numéricos das constantes foram determinados a partir dos dados experimentais relatados previamente para a gaseificação da celulose e lignina em água supercrítica. As únicas reações reversíveis são as de metanação e de deslocamento gás d'água, que foram obtidas pela aplicação do bloco reator REQUIL do ASPEN Plus, com a premissa de equilíbrio químico. As demais constantes de equilíbrio foram obtidas experimentalmente.

O modelo cinético mostrou que pode prever resultados experimentais para uma variedade de biomassa. Os resultados mostram que as espécies intermediárias são as principais fontes de CO, CO₂ e CH₄ e que o H₂ é formado principalmente via reação de reforma a vapor para tempos de residência curtos e via reação de deslocamento gás d'água para tempo de residência mais longos.

- **Modelo cinético segundo Guan, Wei e Savage (2012)**

Guan, Wei e Savage (2012) propuseram um modelo cinético que descreve a formação dos produtos gasosos da gaseificação de algas em água supercrítica. O modelo fenomenológico é baseado em um conjunto de 12 reações (Apêndice F). Para obtenção de resultados mais próximos aos dados experimentais, foi considerada a formação de dois intermediários, e que estes se convertem em gases a taxas diferentes. Os intermediários de moléculas menores são gaseificados rapidamente enquanto os de moléculas contendo anéis aromáticos são mais resistentes à transformação.

Estudos experimentais realizados previamente pelo grupo indicaram que as energias de ativação eram muito diferentes para o H₂ e para o CO₂, indicativos de que somente a reação de reforma a vapor seria suficiente para descrever o modelo. Deste modo, Guan, Wei e Savage (2012) previram a transformação dos intermediários em produtos gasosos, seja via reforma a vapor, seja via decomposição. O modelo também considerou a formação de sólidos a partir dos intermediários.

Para o cálculo das constantes de equilíbrio, todas as reações foram consideradas de primeira ordem. Fixou-se um tipo de reator para a obtenção das equações diferenciais de balanço de massa. As únicas reações reversíveis são as de metanação e de deslocamento gás d'água, e as constantes de equilíbrio foram obtidas utilizando o bloco reator REQUIL do ASPEN Plus. Os demais valores das constantes foram obtidos a partir de um ajuste do modelo com os dados experimentais para diversas temperaturas.

A hipótese de formação de dois grupos de intermediários foi avaliada pelo modelo. Um se forma mais lentamente e um mais rapidamente, dando indícios ainda de que o grupo intermediário mais difícil de gaseificar seria o responsável pela formação de produtos sólidos durante a gaseificação de algas em água supercrítica.

Os parâmetros do modelo indicam que a produção de gás aumenta com a temperatura. O modelo prevê com precisão a influência da densidade da água e a

composição da biomassa nos rendimentos dos gases. Os resultados mostraram que a reação de reforma a vapor dos intermediários é uma via importante para produção de H_2 , enquanto que a decomposição direta dos intermediários é a principal fonte de CO , CO_2 e CH_4 .

- **Modelo cinético de Huelsman e Savage (2013)**

O modelo cinético proposto por Huelsman e Savage (2013) descreve as taxas de reação do fenol e dos produtos primários e gasosos em água supercrítica. Para elaboração do modelo primeiramente foram realizados testes experimentais da gaseificação do bezeno e dibenzofurano em água supercrítica a 500-700 °C, sem catalisador. Devido à semelhança dos rendimentos dos produtos gasosos da SCWG do fenol e do dibenzofurano inferiu-se que a cinética da gaseificação em água supercrítica de ambas as matérias primas era equivalente. Os resultados obtidos serviram como base para a construção do modelo cinético da gaseificação do fenol em água supercrítica.

Para elaboração do modelo foram consideradas 13 reações (Apêndice E). As taxas de reação foram calculadas de acordo com a lei de ação das massas. O modelo desconsiderou a concentração da água para as reações irreversíveis, pois a água encontrava-se em excesso considerável e sua concentração era invariável nos experimentos.

A energia de ativação foi calculada pela equação de Arrhenius. Somente as reações de deslocamento gás d'água e de metanação são consideradas reversíveis. Por isso, para o cálculo das constantes de equilíbrio dessas reações, foi utilizada a equação de Peng-Robinson no ASPEN Plus. O bloco RGibbs utilizado calcula as concentrações de equilíbrio minimizando a energia livre de Gibbs.

Os resultados demonstraram que a gaseificação é um processo favorável para obtenção de H_2 em curtos tempos de residência e baixas temperaturas. As principais reações que contribuem para formação de H_2 são a de reforma a vapor e a de deslocamento gás d'água. Observou-se também que a reação de deslocamento predomina quando o tempo de residência é maior.

- **Modelo cinético de Guo et al. (2014)**

Guo et al. (2014) desenvolveram um modelo cinético quantitativo para decomposição e gaseificação homogênea do indol em água supercrítica a 550-650 °C. Para a elaboração do modelo foram consideradas 17 reações diferentes (Apêndice D). A validação do modelo foi feita com resultados experimentais e os resultados se mostraram consistentes. O modelo descreveu com acurácia os efeitos do tempo, temperatura e concentrações iniciais nas concentrações dos produtos intermediários (anilina, tolueno e benzeno) e nos produtos gasosos final (H_2 , CH_4 e CO_2).

A partir desse modelo, observou-se que a formação de H_2 ou CH_4 a partir da gaseificação do indol em água supercrítica ocorre por vias que evitam a formação dos intermediários anilina, tolueno e benzeno. Isso indica que esses subprodutos são barreiras durante a formação dos gases, e não intermediários.

O modelo revelou que a reação de deslocamento gás d'água é a principal via de produção de H_2 para tempos de residência mais longos. Os autores também concluíram que algumas vias consideradas eram cineticamente insignificantes a 600 °C. As energias de ativação para a conversão do H_2 e CH_4 foi 116 e 145 kJ/mol, respectivamente.

- **Modelo cinético de Jin et al. (2015)**

O modelo cinético desenvolvido por Jin et al. (2015) foi usado para descrever a gaseificação de lignito de alta umidade para produção de hidrogênio. O modelo foi utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos da gaseificação do lignito em água supercrítica em um reator tubular operando a 560 °C, 25 MPa, tempo de residência variando de 4,66 a 14,41 segundos e concentração de 5%.

Para modelagem, 7 reações foram consideradas como as principais rotas de gaseificação do lignito em água supercrítica (Apêndice B). Visando minimizar a complexidade do processo foram omitidas reações de alguns intermediários e os principais produtos gasosos considerados foram o H_2 , CO , CH_4 e CO_2 . As constantes de equilíbrio foram determinadas utilizando o método dos mínimos quadrados.

A validação do modelo foi comprovada pela previsão da composição do produto gasoso. A partir do modelo foi possível obter informações sobre as rotas de formação/consumo do hidrogênio, que se originou principalmente pela reação de reforma

a vapor e da reação de deslocamento gás d'água. O modelo também indica que as concentrações de CO e CH₄ aumentam primeiro e depois de 30min reduzem drasticamente. O CH₄ é formado durante os primeiros 13s e depois consumido na reação de reforma a vapor. Já as concentrações de H₂ e CO₂ aumentam e permanecem inalteradas.

- **Modelo do equilíbrio químico estequiométrico de Castelo e Friori (2015)**

Castello e Friori (2015) propuseram um modelo estequiométrico, baseado no equilíbrio da reação, que permite calcular a extensão das reações envolvidas. O modelo estequiométrico foi proposto com base no número mínimo de reações químicas, envolvendo apenas 3 reações independentes e 6 componentes (Apêndice C). Foi considerado que, na condição de equilíbrio químico, toda a biomassa é convertida e que os únicos compostos formados são H₂O, H₂, CH₄, CO, CO₂.

O modelo foi validado com dados experimentais da literatura para diferentes tipos de biomassa, com o objetivo de entender a influência da matéria prima e das condições operacionais. O coeficiente de fugacidade foi calculado usando a equação de estado de Peng-Robinson. Para o cálculo do número total de moles dos compostos, um sistema algébrico não-linear foi resolvido usando o software Matlab®.

Os resultados obtidos são praticamente coincidentes com de outros modelos com base na mínima energia de Gibbs. Para alcançar um maior grau de simplificação, além de resultados aceitáveis em altas temperaturas e baixas concentrações de biomassa, a solução do modelo foi obtida considerando gás ideal, ou seja, nesse caso os coeficientes de fugacidade são todos iguais a 1.

O modelo mostra que as principais reações que ocorrem na fase supercrítica são a de metanação e de deslocamento gás d'água. A abordagem estequiométrica foi importante para esclarecer a influência das reações de metanação e deslocamento gás d'água na produção de H₂. Observou-se que temperaturas mais elevadas favorecem a inibição da reação de metanação aumentando o rendimento de H₂.

- **Modelo cinético de Liu et al. (2016)**

Neste trabalho foi estudada a gaseificação do indol em água supercrítica. Diferente do trabalho de Guo et al. (2014), Liu et al. (2016) utilizaram o indol com o objetivo de explorar a transformação do nitrogênio durante a gaseificação em água supercrítica na presença do K_2CO_3 como catalisador.

A parte experimental foi conduzida na faixa de temperatura de 650 a 750 °C, pressão de 25 MPa, tempo de residência entre 1 e 30 min, com matéria prima com concentração de 2% e K_2CO_3 como catalisador. A partir dos resultados experimentais observou-se que a eficiência de gaseificação de carbono foi de 95,9% nas condições de 750 °C, 25 MPa e 30min, com a formação de H_2 , CO, CO_2 e CH_4 como os principais produtos gasosos. Produtos com nitrogênio não foram detectados nos produtos gasosos, mas nos produtos orgânicos líquidos foram identificados compostos contendo nitrogênio.

Com base nos resultados experimentais foi proposto um modelo cinético quantitativo para descrever os produtos gasosos e os mecanismos de transformação do indol. No modelo foi considerada a formação de dois intermediários (Int A e Int B) (Apêndice A). Os resultados mostraram que o indol foi convertido em compostos aromáticos monocíclicos com nitrogênio (Int A) e também convertido em compostos aromáticos monocíclico sem nitrogênio (Int B) e amônia. A energia de ativação da gaseificação de carbono na presença de K_2CO_3 foi de $209,1 \pm 33,2$ kJ/mol.

Ainda existem poucos modelos desenvolvidos na literatura para gaseificação em água supercrítica. Alguns autores trabalham com o modelo de aproximação cinética, considerando as possíveis reações durante o processo. Outros trabalham com o modelo de equilíbrio químico. A maioria dos modelos propostos de gaseificação de biomassa em água supercrítica considera um pseudocomponente para modelagem, normalmente a glicose. Por isso, é importante o estudo de biomassa real para elucidar os efeitos de interação dos componentes da biomassa. Ainda são necessários modelos cinéticos mais precisos que considerem os mecanismos de decomposição dos intermediários, uma das grandes dificuldades do modelo cinético. Tendo em vista essa lacuna da literatura, o presente trabalho propõe um modelo cinético de aproximação da gaseificação de cavaco de eucalipto, capaz de prever a composição dos produtos gasosos, considerando os produtos intermediários formados, que foram identificados através da caracterização do produto líquido gerado nos experimentos de SCWG.

CAPÍTULO 3.

CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO DE EUCALIPTO

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi utilizada como matéria prima o cavaco de *Eucalyptus grandis*. O cavaco de eucalipto foi adquirido junto à *Bahia Specialty Cellulose* (BSC), com dimensões de 2 x 10 x 12 mm. Antes de iniciar os testes, a amostra de cavaco foi triturada e classificada na granulometria 710 µm.

Para avaliação do potencial do cavaco de eucalipto como combustível é necessário realizar a análise da composição imediata (determinação do teor de carbono fixo, voláteis, cinza e umidade), composição elementar (C, H, N, O), poder calorífico superior e inferior (PCS e PCI), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX). Almeida (2014) e García et al., (2012) discorrem sobre a importância da etapa de caracterização do material para o projeto do processo de gaseificação, além de sua otimização técnico-econômica e ambiental.

As análises foram realizadas no Laboratório de Energia e Gás (LEN), da Escola Politécnica; no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), localizado no Instituto de Química; e nos laboratórios do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), todos pertencentes à Universidade Federal da Bahia (UFBA).

3.1.1 Análise Imediata

Antes de iniciar cada análise, os cadinhos utilizados durante os experimentos são tratados. Os cadinhos, junto com as tampas, são colocados em uma mufla por tempo suficiente para sua calcinação e, sem seguida, acondicionados em um dessecador para resfriar.

Para realizar as análises são utilizados: uma balança analítica *Adventurer*, da marca Ohaus; uma mufla EDG 3P-S da marca EDG e uma estufa da marca Quimis. Inicialmente, é calculado o teor de umidade, já que o mesmo influencia significativamente na qualidade da combustão e no poder calorífico da biomassa. As amostras com o teor de umidade determinado são utilizadas para as demais análises. Todas as análises seguiram as normas

ASTM. Na Tabela 4 encontram-se resumidamente as normas e equações utilizadas para cada análise.

Tabela 4- Análise imediata

Análise	Norma	Equações	Nomenclatura
Teor de umidade	ASTM E 1756-08 (Determination of Total Solids in Biomass)	$U(\%) = \frac{(M_U - M_S) \times 100}{M_U}$	U = teor de umidade (%) M_U = massa úmida (g) M_S = massa seca (g)
Teor de voláteis	ASTM D 5832-98 (Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples)	$MV(\%) = \frac{(m_i - m_f) \times 100}{m}$	MV = teor de voláteis (%) m_i = massa inicial do cadinho + amostra (g) m_f = massa final do cadinho + amostra (g) m = massa da amostra (g)
Teor de cinzas	ASTM D1102-84 (<i>Ash in Wood</i>)	$CZ(\%) = \frac{(m_f - m_i) \times 100}{m}$	CZ = teor de cinzas (%) m_i = massa inicial do cadinho (g) m_f = massa do cadinho + resíduo (g) m = massa da amostra (g)
Carbono fixo	Média indireta	$CF = 100 - (CZ + MV)$	CF = teor de carbono fixo (%) CZ = teor de cinzas (%) MV = teor de voláteis (%)

3.1.1.1 Teor de umidade

O procedimento para determinação do teor de umidade segue a norma ASTM E 1756-08 (*Standard Test Method for determination of Total Solids in Biomass*).

Em cadinhos previamente secos e tarados são colocados de 1 a 2 g de biomassa seca a 105 °C e triturada. Em seguida, os cadinhos são colocados em uma estufa a 105 °C, permanecendo por 1h. Após esse tempo, os cadinhos são pesados. O procedimento é repetido até se obter um valor de massa constante. O teor umidade é calculado pela Equação 13:

$$U(\%) = \frac{(MU - MS) \times 100}{MU} \quad (13)$$

Onde:

U = teor de umidade, em %;

MU = massa úmida (g);

MS = massa seca (g).

3.1.1.2 Teor de voláteis

O teor de voláteis é determinado de acordo com a norma ASTM D 5832-98 (*Standard Test Method for volatile matter content of Activated Carbon Samples*).

Inicialmente, os cadinhos são levados para a mufla regulada a 950 °C durante 30min. Em seguida, são retirados e colocados em um dessecador até serem resfriados à temperatura ambiente. Os cadinhos de porcelana com tampa, já tratados e à temperatura ambiente, são pesados em uma balança analítica e em cada um adiciona-se 1 a 2 g da amostra. Posteriormente, os cadinhos são introduzidos em mufla regulada a 950 °C e mantidos durante 7 min. Após o tempo determinado, os cadinhos são retirados da mufla e conduzidos para um dessecador, permanecendo até atingir a temperatura ambiente e poderem ser pesados. Através da diferença entre a massa final e inicial é obtido o teor de voláteis, conforme a Equação 14:

$$MV(\%) = \frac{(m_i - m_f) \times 100}{m} \quad (14)$$

Onde:

MV = teor de voláteis, em %;

m_i = massa inicial do cadinho + amostra, em g;

m_f = massa final do cadinho + amostra, em g;

m = massa da amostra, em g.

3.1.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas é determinado de acordo com a norma ASTM D1102-84 (*Standard Test Method for Ash in Wood*). Os cadinhos são tarados e cerca de 1 a 2 g da amostra é adicionado. Em seguida, os cadinhos são conduzidos para uma mufla pré-aquecida a 750°C, permanecendo durante 6 h até que a amostra queime completamente. Após serem retirados da mufla, os cadinhos são colocados em um dessecador até resfriarem e em seguida pesados. O teor de cinzas é calculado de acordo com a Equação 15:

$$CZ(\%) = \frac{(mf - mi) \times 100}{m} \quad (15)$$

Onde:

CZ = teor de cinzas, em %;

mi = massa do cadinho, em g;

mf = massa do cadinho + resíduo, em g;

m = massa da amostra, em g.

3.1.1.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo (CF) é obtido através de uma medida indireta. Considera-se que o teor de carbono fixo é a fração mássica que foi queimada, formando CO_2 e H_2O . Para a determinação do teor de CF é utilizada a Equação 16:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (16)$$

Onde:

CF = teor de carbono fixo, em %;

CZ = teor de cinzas, em %;

MV = teor de voláteis, em %.

3.1.2 Análise Elementar

A composição elementar é uma das características mais importantes do combustível, como também é a base para a análise dos processos de combustão. A análise elementar foi realizada em um analisador elementar da CE Instruments, modelo EA1110, através do método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). O teor de oxigênio é obtido por diferença, somando-se os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e subtraindo-os de 100%.

3.1.3 Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)

A análise usando a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) foi feita através de um equipamento EDX-720, da Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, a atmosfera de vácuo, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV, e fenda colimadora de 10 mm, no modo semiquantitativo

A amostra é radiada por feixes de raios-X, fazendo com que o fóton que é absorvido promova a ejeção de um elétron de uma camada interna do átomo. Os elétrons em níveis de energias superiores tendem a decair ocupando o espaço que ficou na camada de energia mais baixa. É isso que faz com que o átomo emita novos fótons de raios-X e essa energia seja monitorada.

3.1.4 Poder Calorífico

O poder calorífico superior é determinado segundo a norma ASTM D2015-00 (*Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter*).

As amostras secas inicialmente foram introduzidas em uma bomba calorimétrica, IKA (C2000 Basic), para obtenção do poder calorífico superior. O equipamento é constituído por uma câmara de combustão, onde as amostras são colocadas. Esta câmara é colocada em um recipiente isolado do ambiente, contendo uma determinada quantidade de água. A reação se inicia com o aquecimento da amostra. Como a reação de combustão é exotérmica, a água presente ao redor da câmara também é aquecida. Com isso é possível calcular o poder calorífico superior, a partir da quantidade de calor envolvido no aquecimento da água.

Já o poder calorífico inferior (PCI) é determinado a partir da composição química elementar das amostras de acordo com a Equação 17 (COUTO e BARCELLOS, 2011):

$$PCI = 34,03.C + 121,64.H - 12,54.O \quad (17)$$

Onde:

PCI = poder calorífico inferior (MJ/kg);

C = carbono (%);

H = hidrogênio (%);

O = oxigênio (%).

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) revela o comportamento da biomassa com o aumento da temperatura. A partir dessa análise também é possível identificar, com base na faixa de degradação, os principais componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina)

As características de decomposição da biomassa foram analisadas por termogravimetria em um equipamento TGA-50 Shimadzu (precisão de medida de temperatura, ± 2 °C; sensibilidade da microbalança, 0,001 mg), na faixa de 25-1000 °C. As análises foram realizadas à pressão atmosférica, com cerca de 10 mg de amostra, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N₂ de 50 mL/min.

O equipamento é composto por uma termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra à medida que a mesma é aquecida. Esta termobalança é constituída por: balança registradora, forno, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, suporte de amostra, controle da atmosfera do forno e sistema registrador.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Análise Imediata

O resultado da análise imediata encontra-se na Tabela 5, comparando-se com dados da literatura. Essa análise foi realizada de acordo com as normas da ASTM. O teor de carbono fixo, obtido através de uma medida indireta, foi considerado como a fração mássica que foi queimada, formando CO₂ e H₂O.

Em geral, a biomassa de madeira costuma ter um elevado teor de umidade, o que pode vir a comprometer alguns processos, como a gaseificação tradicional, pois afeta a qualidade do gás produzido, há um elevado custo energético para evaporar a água contida na biomassa antes que esta passe pelo processo de gaseificação (DE OLIVEIRA, 2010) e requer equipamentos maiores e uma maior periodicidade de manutenção, o que aumenta o custo do processo (GARCÍA et al. 2012).

Tabela 5- Resultado da análise imediata do cavaco de eucalipto

Análise Imediata	Este trabalho	Chan e Tanksale (2016)	De Sales et al. (2017)	Musinguzi et al. (2012)
Umidade (%)	9,40	9,80	11,17	10,90
Teor de Voláteis (%)	83,23	76,6	72,86	88,40
Cinzas (%)	0,56	7,30	0,79	0,10
Carbono Fixo (%)	16,21	16,00	15,18	11,50
Granulometria	710 μ m	500 μ m	5 cm x 5 cm x 5 cm	1 mm

A Tabela 5 também apresenta resultados da análise imediata de eucalipto na literatura. Todas as análises foram realizadas de acordo com as mesmas normas, no entanto, as amostras comparadas apresentam diferentes granulometrias. Todas as análises foram realizadas de acordo com as mesmas normas, porém as amostras comparadas apresentam diferentes granulometrias. De modo geral, é possível concluir que a granulometria da amostra não tem grande efeito no resultado da análise imediata. A diferença foi considerável apenas com relação ao teor de cinzas, que pode ser devido à presença de contaminantes na amostra de biomassa, tais como areia, sais ou mesmo minerais decorrentes do tipo de cultivo (MARCELINO, 2017).

Essa diferença do teor de cinzas também pode ser devido à idade e as condições ambientais do terreno de cultivo de cada eucalipto. As cinzas estão associadas a inúmeras desvantagens, seja devido aos sais em sua composição que causam incrustações, escórias e corrosões em tubulações e equipamentos, e conseqüentemente aumentam os custos com manutenção e com energia por dificultar a troca térmica. Ou seja, por exigir uma atenção particular quanto à emissão de particulados, necessitando de equipamentos para contenção de poeira (KAHN et al. 2009; DE OLIVEIRA, 2010; SAIDUR et al. 2011; GARCÍA et al. 2012). Por outro lado, alguns minerais que compõem as cinzas podem ser reaproveitados para fins ambientais, como nutrientes para áreas florestais, após tratamento adequado devido aos metais pesados voláteis que também são componentes das cinzas (KAHN et al. 2000). Sendo assim, os resíduos de cinzas devem ser cuidadosamente tratados e descartados para não causarem prejuízos econômicos e ambientais.

A fração de voláteis é responsável pela formação de vários compostos, incluindo o alcatrão, que pode vir a condensar em condições reduzidas, danificando motores e turbinas ao se polimerizar (DE OLIVEIRA, 2010). Por outro lado, Khan et al. (2009) e

García et al. (2012) abordam a vantagem vinculada ao alto teor de compostos voláteis uma vez que, associado com um elevado teor de carbono fixo, é responsável pelo aumento do poder calorífico da biomassa. Além disso, um alto teor de voláteis torna fácil sua ignição e aumenta sua reatividade.

Enquanto isso, o resultado encontrado para os compostos voláteis é notável, o que significa que, se por um lado provavelmente esse tipo de biomassa entra em ignição facilmente, por outro, pode produzir uma quantidade elevada de alcatrão. Uma vez que o alcatrão pode causar sérios danos mecânicos no equipamento, deve-se buscar sempre a mínima produção possível deste subproduto. KRUSE et al. (2008) ressaltam os benefícios da utilização da rota supercrítica da gaseificação hidrotérmica de biomassa. Nas condições supercríticas, o alcatrão é altamente solúvel em água (meio reacional), o que evita a sua polimerização.

3.2.2 Análise Elementar

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise elementar do cavaco de eucalipto utilizado nesse trabalho em comparação com valores da literatura, evidenciando coerência entre os mesmos.

Tabela 6- Análise elementar

REFERÊNCIA	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão O/C	Razão H/C
Este trabalho	46,81	6,11	0,12	46,76	0,99	0,13
Chan e Tanksale, (2016)	47,30	5,30	0,14	47,26	0,99	0,11
De Sales et al. (2017)	49,00	6,30	0,20	44,50	0,91	0,13
Musinguzi et al. (2012)	48,45	7,52	0,11	43,86	0,90	0,15

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a biomassa é constituída basicamente por oxigênio e carbono. A composição elementar da amostra, mesmo se tratando do mesmo tipo de biomassa, pode variar de acordo com as características do solo em que foram cultivadas. Segundo McKendry (2002), quanto menor a proporção de oxigênio e hidrogênio, quando comparado com o carbono, maior será o valor energético do combustível.

3.2.3 EDX

O resultado da composição elementar das cinzas é apresentado na Tabela 7. É importante conhecer a composição elementar dos constituintes inorgânicos na biomassa, pois esses elementos estão relacionados à formação de escória, corrosão e poluentes durante o processo de combustão.

De acordo com os resultados obtidos, há uma maior concentração dos seguintes elementos: cálcio (Ca), ferro (Fe) e potássio (K); e os elementos em menores quantidades são o enxofre (S), o cobre (Cu) e o titânio (Ti).

A presença de cálcio e potássio pode ocasionar a formação de compostos de menor temperatura de fusão nas cinzas, o que possibilita a ocorrência de uma deposição nos reatores de conversão térmica e conseqüentemente a redução das taxas de transferência de massa e eficiência do equipamento (NORDIN, 1994).

Tabela 7- Composição das Cinzas

Elementos	Cavaco de Eucalipto
	(%)
Ca	28,02
Fe	15,59
K	11,68
Si	10,72
Zn	10,02
Al	9,46
Cu	5,89
Ti	5,69
S	2,93

3.2.4 PCS e PCI

Fatores como a umidade, o teor de carbono e a composição química da madeira afetam o poder calorífico da mesma. Segundo Pincelli (2011), quanto maior o teor de lignina e de extrativos, maior o poder calorífico superior (PCS). Isso é devido ao fato desses constituintes apresentarem uma menor quantidade de oxigênio que a hemicelulose e a celulose.

Os poderes caloríficos superiores (PCS) e inferior (PCI) do cavaco de eucalipto foram 17,96 MJ/kg e 17,50 MJ/kg, respectivamente. O PCS da madeira de eucalipto pode variar de 15,49 a 16,74 MJ/kg (típico de um eucalipto após o corte e um período de manejo antes do uso como combustível) (JENKINS, 1990). Obsevou-se que valor de PCS encontrado no presente trabalho foi superior a faixa mencionada por Jenkins (1990). Essa diferença pode ser devido ao fato de as espécies de eucalipto serem diferentes e também devido a composição dos macroconstituintes do eucalipto. O fato do PCS encontrado no presente ser maior que o da literatura indica um maior teor de lignina na composição da amostra utilizada.

3.2.5 TG

Os macrocomponentes que constituem a biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) possuem comportamentos térmicos diferentes. Alguns estudos reconhecem que a biomassa pode ser identificada qualitativamente em termos dos polímeros hemicelulose, celulose e lignina, através da análise das curvas obtidas por TG/DTG. Entre os principais componentes que constituem a biomassa, a hemicelulose é o mais sensível aos efeitos da temperatura, por isso é o polímero que se decompõe primeiro, entre 150 e 350 °C. Em seguida, a celulose entre 275 - 400 °C, e, por fim, a lignina, que, por ser o polímero mais resistente, se decompõe mais lentamente, em uma ampla faixa de temperatura, entre 250 e 500 °C (MANSARAY; GHALY, 1998; MACEDO, 2012).

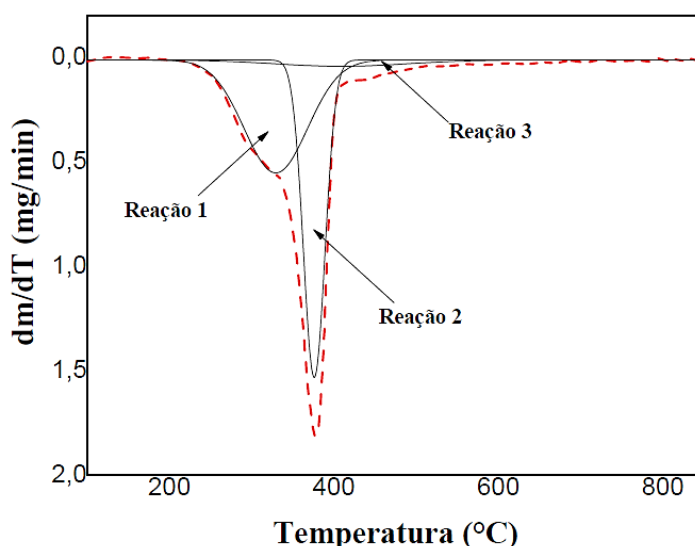
As faixas de decomposição dos macrocomponentes do cavaco de eucalipto puderam ser apresentadas a partir da deconvolução das curvas obtidas por TG/DTG. Os picos são deconvoluídos e com base nas faixas de temperatura, eles são atribuídos como hemicelulose, celulose e lignina. Na Figura 5, podem-se observar as 3 reações independentes referentes à decomposição de cada macroconstituente. As frações relacionadas com a decomposição dos macroconstituintes foram chamadas de: reação 1 (hemicelulose), reação 2 (celulose), e reação 3 (lignina). A área de maior perda de massa corresponde à decomposição de hemicelulose (reação 1), ao pico de celulose (reação 2), e a pequena área correspondente à lignina (reação 3).

A partir da deconvolução também foi possível fazer uma quantificação preliminar dos macronstituintes. No entanto, sabe-se que a quantificação dos macrocomponentes desse modo pode acarretar em superestimação e/ou subestimação de alguns dos

componentes. De acordo com as áreas de cada pico, foram calculadas as porcentagens de cada componente, sendo obtidos 48,37 % de hemicelulose, 46,02 % de celulose e 5,61 % de lignina, observando assim uma subestimação da porcentagem de lignina.

Analisando-se a Figura 5, observa-se que a decomposição do cavaco se inicia a 150 °C. Essa perda inicial de massa está relacionada à evaporação da água e à liberação de voláteis. A maior perda de massa ocorre no intervalo de 200 a 400 °C, que se refere à decomposição, total ou parcial, dos principais componentes do cavaco. Em seguida, observou-se uma área plana até 650 °C, o que evidencia que a desvolatilização se completou.

Figura 5- Análise termogravimétrica do cavaco de eucalipto



3.3 CONCLUSÕES

A etapa de caracterização do cavaco de eucalipto permitiu conhecer as principais características da biomassa a ser utilizada nos testes de gaseificação em água supercrítica. A partir dos resultados da análise de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia, observou-se um alto teor de cálcio (28,02%) na composição das cinzas, o que pode vir a provocar a ocorrência de deposição no reator e posteriormente redução da taxa de transferência de calor. A quantificação dos macroconstituintes pela deconvolução subestimou a porcentagem de lignina (5,61 %) e superestimou a porcentagem de hemicelulose (48,37 %), indicando que o ideal é fazer apenas uma aproximação. Logo, para garantir uma quantificação mais precisa dos componentes da biomassa, o adequado é usar o método TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry).

CAPÍTULO 4.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do catalisador foram utilizados como matérias primas o nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), o nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

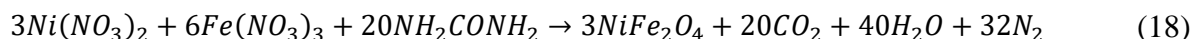
A síntese e as análises de caracterização do catalisador, antes de realizar os testes catalíticos, foram conduzidas no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) foram realizadas no Instituto de Metalurgia da Universidade de Birmingham.

4.1.1 Método de síntese

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) é preparada pela reação de combustão utilizando nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como reagentes, e a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como combustível.

Os reagentes são misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e a fonte de cátions (Ni^{2+} e Fe^{3+}) são o nitrato de níquel e o nitrato de ferro. Como combustível e agente redutor é utilizada a ureia. As composições estequiométricas dos nitratos e da ureia são calculadas usando valências oxidantes e redutoras totais dos componentes, que servem de coeficientes numéricos para o equilíbrio estequiométrico, de acordo com os conceitos da química de propelentes (GONZÁLEZ-CORTÉS; IMBERT, 2013).

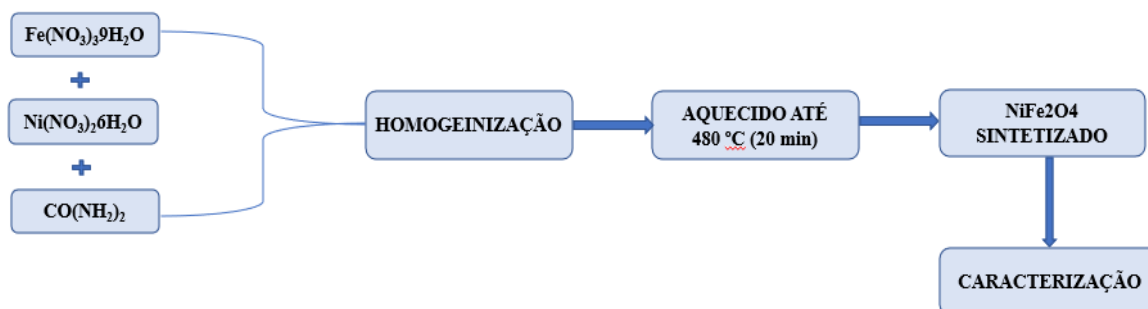
A reação química de formação do catalisador NiFe_2O_4 é apresentada na Equação 18:



Para a obtenção de 5 g de catalisador, utilizam-se 17,2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 6,2 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 13,0498 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. As substâncias são colocadas em uma cápsula de porcelana, homogeneizadas e aquecidas em mufla a uma temperatura em torno

de 480 °C até a ignição, produzindo o NiFe_2O_4 na forma de espuma. As etapas empregadas nesse processo podem ser observadas no fluxograma da Figura 6. Para garantir a estabilidade térmica, após a síntese, o catalisador é calcinado por 1h a 500 °C em fluxo de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 6- Fluxograma da síntese de NiFe_2O_4



Segundo Dos Santos (2007), a formação das bolhas é devido ao aumento da viscosidade com o aumento da temperatura, o que dá início à volatilização de gases e posteriormente à combustão. Para eliminar qualquer vestígio de produto volátil, o material foi mantido a 480 °C por 20min, antes da etapa da calcinação.

4.1.2 Análises de Caracterização

O material sintetizado é constituído de nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), que foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), reação de redução termoprogramada (TPR), área superficial específica (BET), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX), espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR), e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV).

4.1.2.1 Difração de raios-X (DRX)

O pó formado é caracterizado por difração de raios-X, para determinação da estrutura cristalina e do grau de cristalinidade do sólido. Baseia-se no fenômeno da interferência construtiva das ondas espalhadas pelo sólido em função do ângulo de incidência do feixe de raios-X. Em sólidos cristalinos, a interferência construtiva ocorre

nos picos característicos de estrutura do material, obedecendo a Lei de Bragg da difração (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

As medidas de difração de raios-X do material formado são conduzidas em um difractômetro modelo Shimadzu 6000, utilizando-se a radiação de Cu K α com Ni filtrado e variação de 2° 2 θ /min, em uma faixa de 2 θ com taxa de variação de 20-60 °C. O tamanho médio dos cristais é calculado a partir do 2 θ de raio igual a 35,68° usando a equação de Scherrer, de acordo com a Equação 19 (KLUNG; ALEXANDER, 1962).

$$T = \frac{K\lambda}{Bhkl \cos\Theta} \quad (19)$$

Onde:

T : tamanho médio do cristalito, em angstrom (Å);

K : fator de forma (comumente =0,9);

λ = comprimento de onda da radiação empregada, em angstrom;

$Bhkl$: largura do pico à meia altura, em radianos;

2 Θ : ângulo correspondente ao pico utilizado no cálculo.

4.1.2.2 Reação de Redução Termoprogramada (TPR-H₂)

A redutibilidade da amostra é examinada por redução termoprogramada. A análises de TPR foram realizadas em um sistema convencional *Chemisorption 2720* da *Micrometrics Instrument Corporation* com um detector TCD, utilizando hidrogênio como fluxo redutor. A redução termoprogramada é realizada por 2 h, sob o fluxo de hidrogênio, com 25 mL/min, e temperatura entre 25 e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O catalisador é previamente tratado, cerca de 100 mg, em fluxo de ar (300 mL/min) a 350 °C, por 1h.

4.1.2.3 Área Superficial Específica

A área de superfície específica é determinada a partir dos dados de adsorção física de nitrogênio usando o método Brunauer Emmett e Teller (BET). As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K são conduzidas em um porosímetro automático da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020.

4.1.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

Para avaliação da estabilidade térmica (já que os testes catalíticos são conduzidos a temperaturas elevadas) foi realizada a análise termogravimétrica (TG), usando o equipamento TG / DTA Shimadzu H-50, sob o fluxo constante de nitrogênio. Cerca de 10 mg de amostra foram utilizados, submetidos à taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

4.1.2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX)

A análise elementar é determinada a partir da espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX), utilizando um equipamento EDX-720 da Shimadzu com fonte de radiação de ródio, a atmosfera de vácuo, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV, e fenda colimadora de 10mm, no modo qualiquantitativo.

4.1.2.6 Espectroscopia de Infravermelho de Transformação de Fourier (FTIR)

A análise da espectroscopia de absorção na região do infravermelho para material inorgânico tem como finalidade de avaliar a organização do sólido em curta escala. Os espectros de absorção da ferrita de níquel foram obtidos com o espectrômetro Perkin Elmer 400 MIR-NIR usando pastilha de brometo de potássio (KBr) com uma amostra diluída da ferrita de níquel.

4.1.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Transmissão (MET)

A morfologia da ferrita de níquel é observada usando microscopia eletrônica de varredura. Para análise por MEV a instrumentação utilizada é um microscópio Philips XL-30 FEG. Antes das análises as amostras são revestidas com ouro (30 nm) por pulverização utilizando um metalizador Q150RS. A tensão de aceleração utilizada é de 10 kV.

O tamanho das partículas é observado usando microscopia eletrônica de transmissão. Para realização do MET o material é suportado em grades de cobre de 400

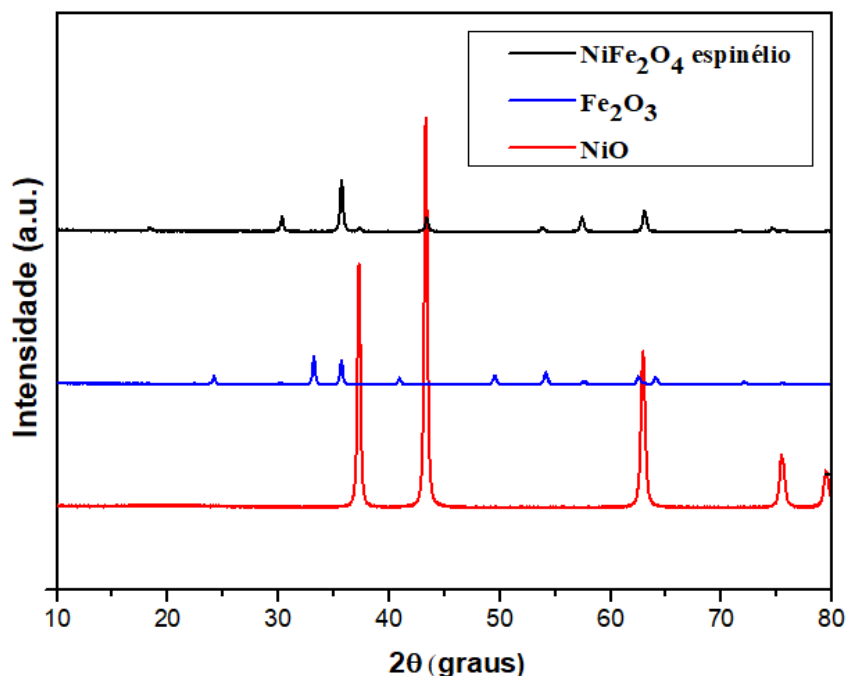
mesh de carbono e analisados usando um microscópio eletrônico de transmissão Jeol 1200EX Bio. As imagens foram tiradas em multi feixe e tensão de aceleração de 80 kV.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 DRX

O padrão de difração de raios-X do NiFe_2O_4 sintetizado é observado na Figura 7. Foi possível observar a formação de uma mistura de óxidos incluindo o espinélio NiFe_2O_4 (PDF 96-591-0065) como principal fase, e fases secundárias de Fe_2O_3 (PDF 96-153-2121) e NiO (PDF 91-152-6381), indicando que a reação de combustão não foi completa nas condições de síntese utilizada. A presença das fases secundárias, NiO e Fe_2O_3 , pode ser devido às diferenças na estequiometria e na solubilidade dos componentes na ferrita de níquel nas condições de síntese.

Figura 7- Difratoograma de raios-X do catalisador NiFe_2O_4



O tamanho do cristalino foi calculado a partir da ampliação da linha de raios-X $d(311)$, 2θ de $35,68^\circ$, usando a equação de Scherrer, foi de 18,11 nm. Leal et al. (2008) estudaram o catalisador NiAl_2O_4 , preparado a partir do método de combustão utilizando

três diferentes quantidades de ureia, e concluíram que os pós formados usando mais quantidade de uréia apresentaram picos de alta intensidade da fase principal $NiAl_2O_4$, o que indica que eram mais cristalinos. De acordo com Zhang e Stangle (1994), isso ocorre porque o aumento da quantidade de ureia proporciona que uma temperatura mais elevada seja alcançada durante a síntese.

4.2.2 TPR- H_2

A técnica de TPR- H_2 foi utilizada para demonstrar como o catalisador $NiFe_2O_4$ poderia mudar em ambientes redutores, como por exemplo na presença do hidrogênio produzido durante a SCWG. Como apresentado na Figura 8, os resultados mostram que o sólido foi progressivamente reduzido da faixa de 300 a 900 °C, apresentando dois picos de redução centrados a 360 e 536 °C. Também foi possível notar um terceiro pico a 800 °C.

O primeiro pico centrado em 360 °C representa a redução de NiO em Ni metálico (etapa I), que geralmente ocorre na faixa de 330-420 °C (JONES; MCNICOL, 1986). O segundo pico representa a redução do óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), normalmente ocorre em duas etapas. A primeira fase corresponde a transformação de $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, a 471 °C e um pico amplo (etapa II), juntamente com um ombro ocorrendo a 651 e 755 °C, corresponde à redução subsequente de magnetita, envolvendo finalmente a transformação de fase lenta $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe$ (etapa III) (JIN; DATYE, 2000; VENUGOPAL; SCURRELL, 2004).

As três etapas mencionadas podem corresponder às seguintes reações, como mostra as Equações (20) a (22):

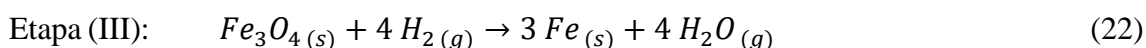
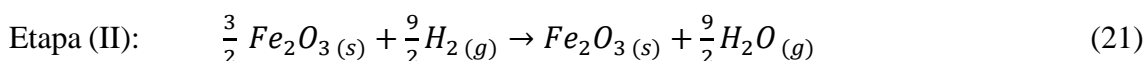
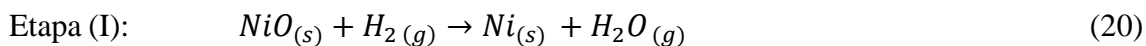
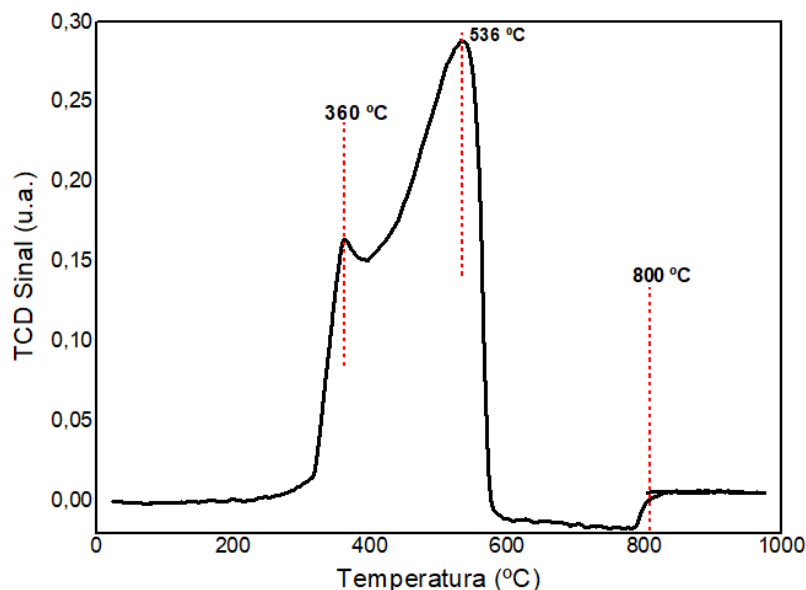


Figura 8- Teste de redução termoprogramada do NiFe_2O_4 

A redução do catalisador NiFe_2O_4 mostrada na Figura 8 foi deslocada para temperaturas mais baixas, indicando que a presença de níquel facilitou a redução de óxidos de ferro. No entanto, a fase do espinélio não pode ser reduzida a temperaturas abaixo de 900 °C, como confirmado pela integração das áreas de pico de redução, de modo que o pico a partir de 800 °C possa indicar os estágios iniciais da redução do espinélio de NiFe_2O_4 .

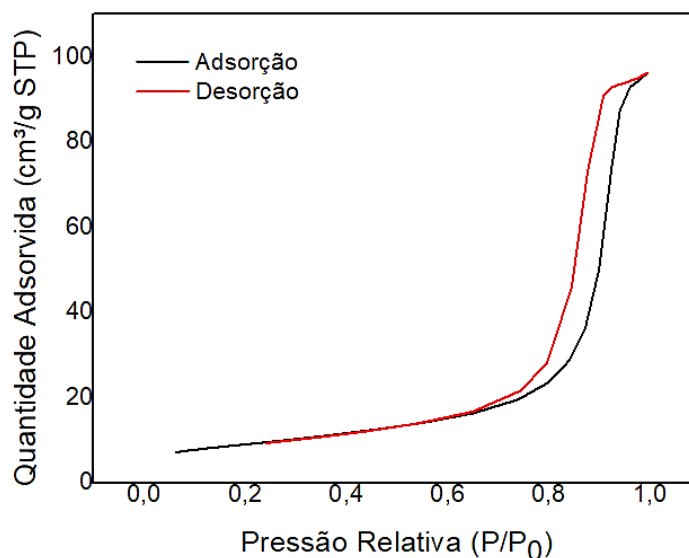
4.2.3 Caracterização textural por adsorção de N_2

A área superficial específica foi calculada a partir da adsorção física de nitrogênio pelo método Brunauer Emmett e Teller (BET). Para o cálculo do volume dos poros foi utilizado o método Barret Joyner Halanda (BJH). Os resultados de área superficial total, o volume médio dos poros e o diâmetro médio dos poros foi de 32 m^2/g , 0,15 cm^3/g e 18 nm respectivamente.

As isotermas de adsorção e dessorção da NiFe_2O_4 em N_2 estão apresentadas na Figura 9. A isoterma da ferrita de níquel foi classificada como tipo V, conforme a classificação da IUPAC (THOMMES et al. 2015). Esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos. Até poderia se classificar como uma isoterma do tipo II, mas as características a baixa e alta pressões, além do loop, não condizem com as isotermas do tipo II. A análise de BET identificou o fenômeno de histerese, com o loop tipo H1. A

mesoporosidade do material sintetizado é devido à liberação dos gases durante a reação de combustão, que leva à formação de mesoporos em detrimento dos poros menores. O catalisador também exibe adsorção de N_2 em valores baixos de pressão reativa (P/P_0), indicando que o catalisador é um material mesoporoso com uma estrutura complexa (ALVES et al. 2013).

Figura 9- Isotermas de adsorção/dessorção do $NiFe_2O_4$

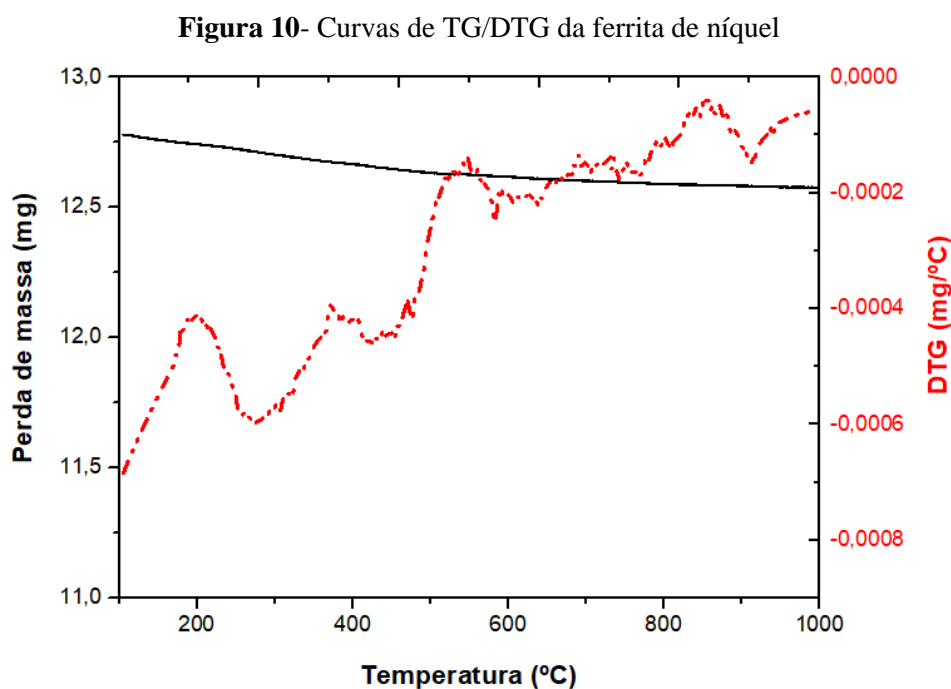


Quando temperaturas mais elevadas são atingidas durante a reação de combustão, os pós de óxido têm melhor cristalização. O método de síntese afeta o tamanho da área superficial específica. Uma maior área superficial das partículas é favorável para processos catalíticos heterogêneos.

De acordo com Patil (2008), as altas temperaturas atingidas durante a síntese da combustão podem causar a formação de catalisadores com uma área superficial inferior. Costa et al. (2006b) avaliaram a influência da temperatura da chama na análise de adsorção física de N_2 e relataram que o catalisador de $ZnFe_2O_4$ ($114,94 m^2/g$) apresentava maior BET do que o catalisador $NiFe_2O_4$ ($79,43 m^2/g$), porque a temperatura máxima da chama foi alcançada durante a síntese do catalisador $NiFe_2O_4$. No entanto, $ZnFe_2O_4$ tinha um tamanho de partícula menor que o $NiFe_2O_4$.

4.2.4 TG

A Figura 10 apresenta as curvas TG/DTG da ferrita de níquel. A curva TG mostrou uma perda de massa de 1,95%, indicando uma boa estabilidade térmica ao longo da faixa de temperatura avaliada. Os picos de DTG relacionados à decomposição dos precursores do NiFe_2O_4 foram observados em temperaturas abaixo de 580 °C.



Analisando-se os resultados do TG e DTG, foi possível observar que as perdas residuais são muito pequenas após o processo de combustão. A perda abaixo de 250 °C é referente à liberação de gases adsorvido, ou devido à evaporação da água absorvida na estrutura. O segundo pico ocorreu entre 290 e 440 °C, que pode ser referente à decomposição dos nitratos dos precursores (YU et al., 2011). O terceiro estágio aconteceu na faixa de 470-580 °C e deve-se à formação do óxido misto.

4.2.5 EDX

A Tabela 8 apresenta o resultado da composição elementar do NiFe_2O_4 determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX). O resultado obtido da razão medida Fe/Ni é semelhante à razão nominal usada na preparação

do catalisador (aproximadamente 2:1), sendo 63% da composição de ferro e 36,4 % de níquel. Também foram determinadas pequenas frações de cério, nióbio e silício.

Tabela 8 – Resultados da análise de EDX da ferrita de níquel

Elementos	Ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄)
	(%)
Fe	63,085
Ni	36,407
Si	0,258
Ce	0,156
Nb	0,094

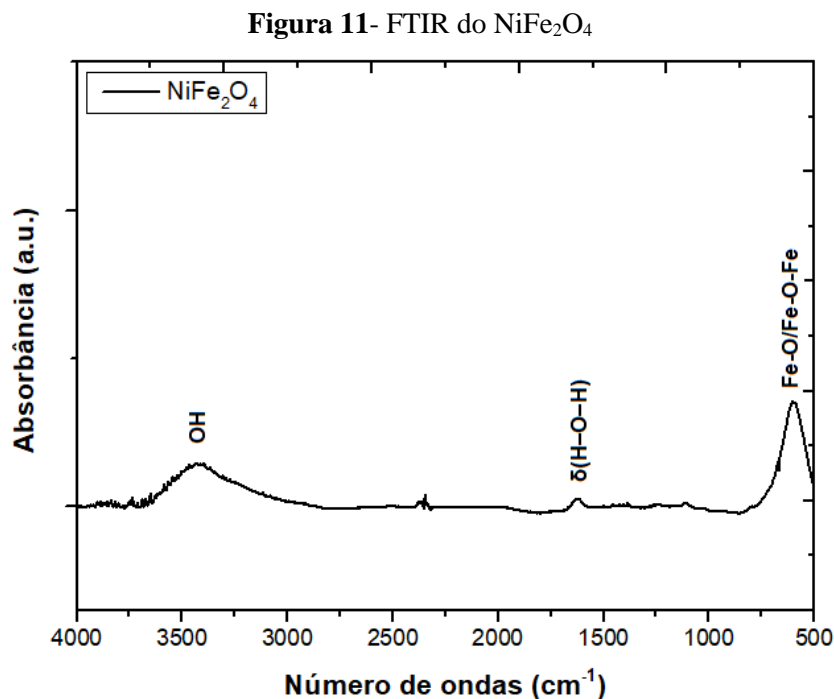
4.2.6 FTIR

A espectroscopia FTIR é uma análise qualitativa. Essa técnica ajudou a determinar a organização do sólido em curta escala. A análise foi utilizada como uma técnica complementar para a confirmação da existência das bandas de absorção características da formação da NiFe₂O₄.

Na Figura 11, encontram-se os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹, do catalisador NiFe₂O₄. Segundo Li et al. (2011), em óxidos cúbicos do tipo espinélio (AB₂O₄), bandas acima de 600 cm⁻¹ correspondem ao oxigênio do grupo tetraédrico tipo AO₄ e bandas com números de onda mais baixos representam os sítios octaédricos do espinélio (BO₆).

O espectro da amostra analisada apresentou uma banda de grande intensidade em 479-673 cm⁻¹, correspondendo à banda de estiramento (VFe-O) e deformação (δ Fe-O) da ligação Fe-O dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso. A ausência de dois picos diferenciando as vibrações nos sítios tetraédricos daquelas do octaédrico pode ser devido às condições de preparação da amostra e do método, que podem ter interferido na intensidade e as posições das bandas. Por isso somente uma única banda formada (BAYKAL et al. 2008; NEJATI; ZABIHI, 2012).

Segundo Paiva et al. (2009), as bandas de estiramento e deformação da ligação Fe-O ocorrem na região entre 400 e 650 cm^{-1} .



Analisando o espectro, observaram-se bandas de absorção em torno de 1638 cm^{-1} , característica da deformação angular da água. De acordo com Sathyiya et al. (2015), as bandas em torno de 1632 cm^{-1} também podem indicar o alongamento de vibração do grupo C=C. No entanto, segundo (CHAWLA; JAYANTHI, 2011), a banda de absorção em 1638 cm^{-1} é atribuída à sobreposição nos estiramentos dos grupos funcionais O-H, hidroxilas livres ou ligados ao hidrogênio, resultante da água fisicamente adsorvida.

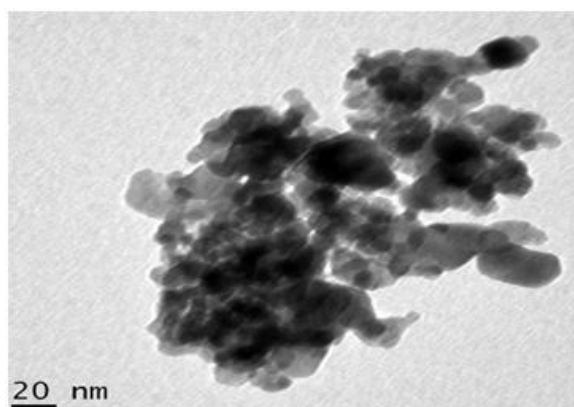
4.2.7 Caracterização morfológica por microscopia

De acordo com a micrografia (Figura 12) obtida pelo microscópio de transmissão, observa-se que o pó analisado pareceu aglomerado. Comparando esses valores com os valores de distribuição de partículas, notou-se que as partículas são nanométricas e tendem a aglomerar umas com as outras, o que reduz a energia superficial formando aglomerados de fácil desaglomeração (ALVES et al. 2013).

O microscópio eletrônico de transmissão permite que o feixe de elétrons atravessasse a amostra e com isso é possível visualizar melhor o tamanho das partículas. O tamanho

de partícula calculado por MET foi na faixa de 16-24 nm. Esse resultado está em concordância com o resultado obtido pela equação de Scherrer (18 nm). Esta gama de valores também é semelhante aos valores encontrados por Costa et al. (2006a) e Chen e He (2001), que obtiveram uma faixa de 22-29 nm e 5-30 nm, respectivamente, para a ferrita de níquel.

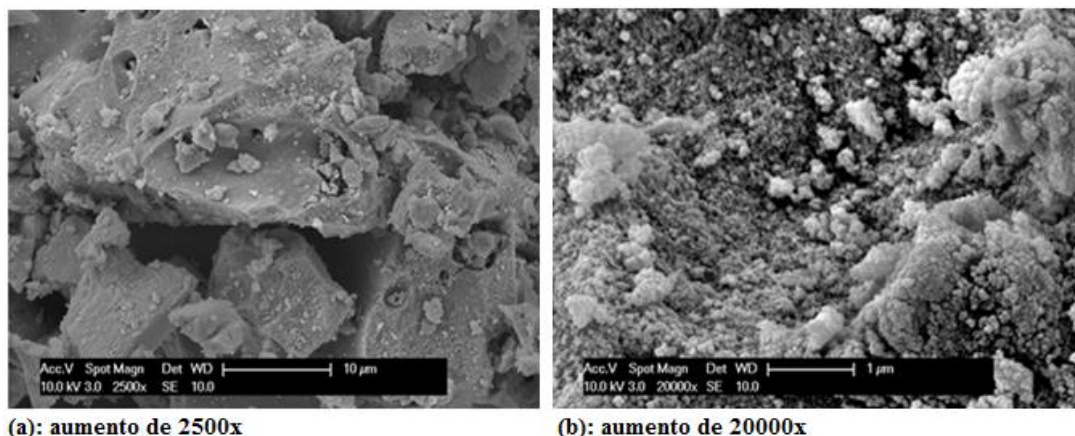
Figura 12- Micrografia de ferrita de níquel obtida no microscópio eletrônico de transmissão



O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para observar os aspectos morfológicos do pó de NiFe_2O_4 . Os resultados obtidos pelo MEV (Figura 13) mostram a formação de partículas aglomeradas com formato de blocos porosos irregulares, constituídos por partículas finas, de fácil desaglomeração. Também constatou-se uma grande distribuição de tamanho de partículas inferiores a $1\mu\text{m}$ e superiores a $10\mu\text{m}$.

Na Figura 13, podem ser vistos pequenos aglomerados com aspecto poroso adsorvidos na superfície de um aglomerado maior, o que é característico de aglomerados de fácil desaglomeração. Esse fato é devido à alta temperatura durante a reação de combustão para a síntese do pó, que possibilita a obtenção de partículas nanométricas aglomeradas (COSTA et al. 2006).

Na Figura 13 (a) foi possível observar os poros formados pela liberação dos gases durante a síntese de combustão. Já na Figura 13 (b) foi observada a formação de partículas esféricas e aglomeradas.

Figura 13- Fotomicrografias obtidas por MEV dos pós de NiFe_2O_4 

4.3 CONCLUSÕES

O catalisador ferrita de níquel NiFe_2O_4 foi investigado para a produção de hidrogênio por gaseificação supercrítica da água de cavaco de eucalipto. O catalisador foi sintetizado pelo método da reação de combustão e uma mistura de óxidos contendo NiFe_2O_4 , Fe_2O_3 e NiO foi obtida, indicando que a reação não estava completa nas condições de síntese utilizadas. A difração de raios-X e a análise microscópica confirmaram a natureza das partículas nanométricas do pó sintetizado, 18 nm e 16-24 nm, respectivamente. O catalisador sintetizado também demonstrou uma boa estabilidade térmica e uma área superficial de $32,36 \text{ m}^2/\text{g}$, valor característico de catalisadores obtidos a partir da técnica de combustão.

CAPÍTULO 5.

GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO CAVACO DE EUCALIPTO EM REATOR EM BATELADA

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1 Planejamento Experimental

Todos os experimentos foram realizados em um reator hidrotérmico Hastelloy-C *Parr Instruments Co., Inc. EUA* com capacidade de 75 cm³, como é descrito na seção 5.1.2 e 5.1.3. As condições de reação foram estabelecidas através de estudos preliminares que incluíram testes de bancada e revisão da bibliografia. As variáveis de processo avaliadas no processo de SCWG de cavaco de eucalipto foram a quantidade de catalisador, temperatura reacional e tempo de residência.

As variáveis avaliadas e a quantidade de biomassa utilizada foram estabelecidas de acordo com o procedimento de segurança do reator e de forma que o mesmo tivesse o melhor desempenho. Por isso foi necessário trabalhar com pequenas quantidades de amostras, de 1 a 5 g. Essa quantidade deveria ser inferior a $\frac{3}{4}$ do espaço livre disponível. Desse modo, definiu-se trabalhar com 2,22 g de biomassa. Por questões de segurança, determinou-se trabalhar com a temperatura máxima de 500 °C, pois a temperatura operacional máxima do reator é de 600 °C.

Com as variáveis de estudo escolhidas, definiu-se o planejamento experimental. Visando reduzir o número de experimentos, com melhor qualidade de informação nos resultados foi utilizado o planejamento fatorial 2^k sem repetições, conforme indicado na Tabela 8.

Como o objetivo do trabalho foi avaliar a influência da temperatura (fator A), tempo de residência (fator B) e a quantidade de catalisador NiFe₂O₄ (fator C) na composição dos gases, os três parâmetros foram avaliados em dois níveis que foi denominado de mínimo (-1) e máximo (+1). Assim, a matriz de planejamento para o experimento fatorial foi 2^3 . Na Tabela 8 as colunas representam o conjunto de fatores investigados (A, B e C), e as linhas representam os diferentes níveis dos fatores, -1 (mínimo) e +1 (máximo). Os valores referentes ao mínimo e máximo de cada fator são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz de planejamento experimental fatorial 2^3 com 3 pontos centrais

Número de testes	Fatores de controle			Ordem do teste
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	6
2	1	-1	-1	8
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	2
5	-1	-1	1	5
6	1	-1	1	3
7	-1	1	1	4
8	1	1	1	7

Tabela 10 – Valores mínimo e máximo

Variáveis	Fator	-1	1
Temperatura (°C)	A	450	500
Tempo (min)	B	30	60
catalisador (g)	C	1	2

Além dos experimentos indicados na Tabela 8, também foram realizados experimentos sem catalisador nas duas temperaturas e tempos de residência. Com objetivo de observar a influência de três diferentes tempos de residência na composição dos gases, também foi realizado testes a 450 °C e 45 min, variando a quantidade de NiFe₂O₄. Também foi realizado um teste a 400 °C, 60 min e 2 g de NiFe₂O₄. Ao todo foram realizados 17 experimentos, como será observado na seção 5.2 de Resultados e Discussão.

Como o planejamento fatorial foi sem repetições, foram realizados testes iniciais de reprodutibilidade a 450 °C usando 1 g de catalisador e 30 min, em triplicata, seguido de análise dos produtos gasosos, para garantir uma maior confiabilidade dos resultados da caracterização dos produtos gasosos. Os resultados da análise mostraram que os desvios padrão das frações molares para todos os gases foram inferiores a 5%, como será apresentado seção 5.2 de Resultados e Discussão.

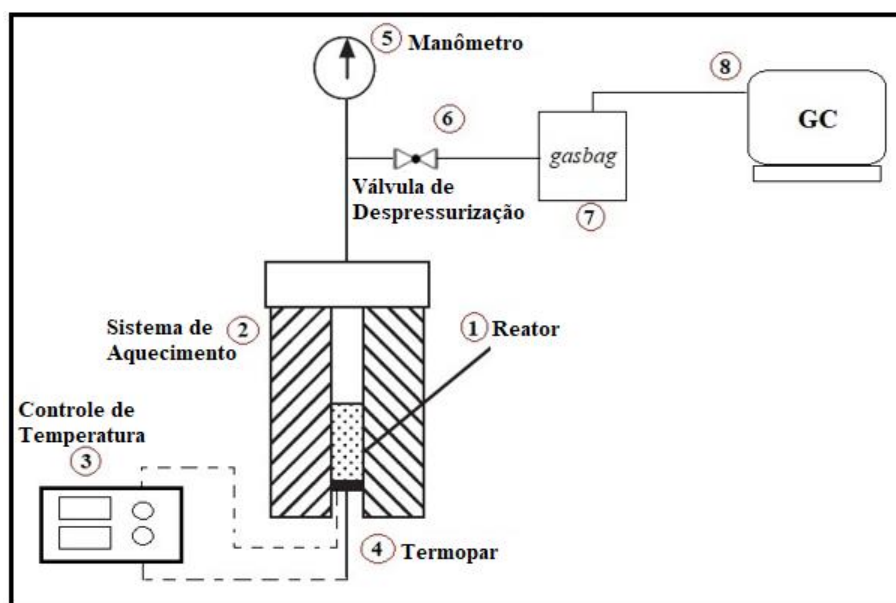
5.1.2 Aparato Experimental

Os experimentos da gaseificação em água supercrítica foram conduzidos no Laboratório de Bioenergia da *Aston University*, em um reator em batelada com

capacidade de 75 cm³ e condições operacionais máximas de temperatura e pressão são 600 °C e 450 bar, respectivamente.

A Figura 14 mostra o desenho esquemático do sistema utilizado para realização dos experimentos. O reator (1) é equipado com uma camisa constituída por um aquecedor elétrico (2) de 1,5 kW, através da qual é realizado o aquecimento. O sistema de controle da temperatura encontra-se ao lado do reator (3). Para o monitoramento da temperatura no interior do reator foi utilizado um termopar na parte inferior (4). Os medidores de temperatura indicados nos painéis têm uma precisão de $\pm 0,01$ °C. O indicador de pressão, um manômetro de aço inox com escala até 680 bar (5), foi instalado na parte superior do reator e o controle da pressão foi realizado com o ajuste da temperatura. Na parte superior do reator, próximo ao manômetro, há uma válvula de despressurização (6), mesma válvula utilizada para fazer a coleta das amostras gasosas.

Figura 14- Sistema utilizado para a SCWG



Após cada experimento, para promover o resfriamento do sistema, o reator é retirado da camisa de aquecimento e arrefecido com ar comprimido. Após o resfriamento, as amostras de gases eram coletadas a partir da válvula de despressurização usando um *gasbag* de 0,6 L, e posteriormente injetadas no cromatógrafo para análise de caracterização dos gases produzidos. Em seguida, o reator era aberto e a amostra líquida e os resíduos sólidos coletados para análise.

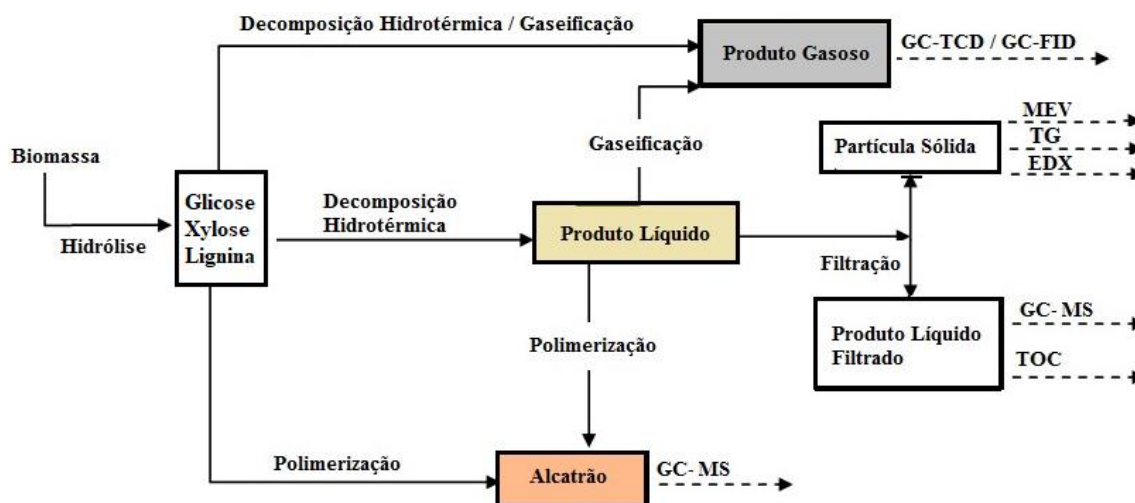
5.1.3 Testes com e sem Catalisador

O procedimento reacional para os testes com e sem o uso do catalisador (NiFe_2O_4) foi o mesmo. Quando o catalisador era utilizado, 1 ou 2 g de NiFe_2O_4 era primeiramente misturado com a água destilada, através de um bastão de vidro, antes de adicionar a biomassa. Em cada experimento, os reagentes foram alimentados no reator contendo água destilada e, em seguida, o catalisador adicionado.

Uma vez carregado, o reator era selado e colocado em um forno com o controlador de temperatura. O aquecimento do reator ocorria rapidamente a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de modo que a temperatura de reação fosse atingida após 15min. No final de cada reação, as condições finais de temperatura e pressão eram aferidas e em seguida é retirada a jaqueta de aquecimento para o reator ser arrefecido com ar comprimido até a temperatura ambiente.

O esquema apresentado na Figura 15 mostra de forma simplificada as etapas envolvidas no processo e as análises de caracterização que foram realizadas. Após o resfriamento, as amostras de gases eram coletadas e injetadas no cromatógrafo (GC-TCD/FID) para análise qualitativa e quantidade dos gases. Somente após a coleta dos gases o reator era aberto e a amostra líquida e os resíduos sólidos coletados para análise. Para garantir a retirada de todo o resíduo sólido, mais água era adicionada ao reator para facilitar essa remoção. Os sólidos foram separados por filtração a vácuo e caracterizado por TG, EDX e MEV. A fase líquida proveniente da filtração passa pelo procedimento de extração líquido-líquido com uso do diclorometano, para extração da fase orgânica (bio-óleo), que foi posteriormente analisada por GC-MS. Alíquotas de $10\text{ }\mu\text{L}$ são separadas para análise de carbono orgânico total (TOC).

Figura 15 - Etapas envolvidas no processo e análises de caracterização



Fonte: TAPAH, 2013 (Adaptado).

5.1.4 Análise do Produto Gasoso

Os gases obtidos durante as reações foram analisados por cromatografia gasosa (GC). A injeção no cromatógrafo foi feita utilizando uma microseringa *Gastight* de 1 μL da marca VICI. A análise foi realizada em um cromatógrafo de fase gasosa da Shimadzu GC-2014, equipado com dois detectores: um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector por ionização em chama (FID), do Laboratório de Bioenergia da Aston University, em Birmingham/UK.

Nesta análise foram utilizadas duas colunas empacotadas Hayesep de 2 m de comprimento e 2 mm de diâmetro. Uma coluna de 60-80 mesh para análise dos gases de hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Para detecção desses gases, foi utilizado o detector TCD. Uma coluna semelhante, mas com um empacotamento de 80-100 mesh, foi utilizada para análise dos hidrocarbonetos (metano, eteno, etano, propeno, propano, butano e buteno). Esses gases foram detectados por um detector FID. Os métodos de análise aplicados estão de acordo com Muangrat; Onwudili e Willians (2010).

O GC separa e detecta H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 e CH_4 , etano, eteno, propano, propeno e butano. Antes da análise dos produtos de reação, o GC foi calibrado com uma mistura padrão de gases (1% de H_2 , 1% de CO , 1% de CH_4 , 1% de CO_2 , 1% de eteno, 1% de etano, 1% de propano, 1% de propeno, 1% de butano e 91% de N_2 como gás de balanço) contendo os componentes de interesse de identificação do produto gasoso.

Na análise dos gases, com um volume de injeção de 1 μL , a temperatura do injetor e dos detectores foi 60 e 220 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A temperatura máxima foi de 180 $^{\circ}\text{C}$, onde a rampa de temperatura utilizada foi: 80 $^{\circ}\text{C}$, seguido por um aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta condição por 3 min, fornecendo um tempo total de análise de 13 min.

A partir da análise cromatográfica, foi possível identificar qualitativamente os picos de maior abundância dos gases e quantificar a concentração individual de cada componente. Os picos cromatográficos dos produtos gasosos foram identificados comparando o tempo de retenção dos picos das amostras com o padrão externo de gás. O número de moles de cada componente de gás na amostra $C(g, i)$ foi calculado a partir da Equação 23:

$$C(g, i) = \frac{A(g, i)}{A(p)} \times C(p) \quad (23)$$

Onde:

$C(g, i)$ é o número de moles de cada componente de gás na amostra;

$C(p)$ é o número de moles de cada componente no padrão externo de gás;

$A(p)$ é a área de cada componente no padrão externo de gás;

$A(g, i)$ é a área de cada componente de gás identificado a partir do tempo de retenção.

O número de moles de cada componente no padrão externo de gás, $C(p)$, é calculado partir da Equação dos Gases Ideais, utilizando as condições de temperatura e pressão nas condições finais de operação, após o resfriamento do reator, multiplicado pela porcentagem de cada gás no padrão, como a Equação 24 mostra:

$$C(p) = \frac{P \times V}{T \times R} \times (\text{porcentagem do componente no padrão}) \quad (24)$$

5.1.5 Análise do produto líquido

A mistura de sólido e produto líquido foi filtrada usando uma bomba de vácuo. Após separar o resíduo sólido da fase aquosa, a fase orgânica (bio-óleo) foi extraída usando diclorometano (DCM) como solvente orgânico. O reator foi lavado com 10 mL de DCM para extrair qualquer produto sólido/alcatrão restante no reator.

As frações aquosas e orgânicas, obtidas após o procedimento de filtração, foram separadas pelo método de extração líquido-líquido utilizando o diclorometano como o solvente orgânico de extração. O procedimento de extração foi de acordo com Onwudili, (2016). Cada amostra foi cuidadosamente transferida para um balão de separação e adicionados 10 mL de diclorometano (DCM), aguardando-se até acontecer a separação total das fases aquosa e orgânica.

5.1.5.1 Análise do bio-óleo / Análise cromatográfica

A análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) possibilitou a identificação dos possíveis componentes que constituem a fração orgânica. Para análise de GC-MS as amostras foram preparadas misturando a parte orgânica extraída do produto líquido com mais diclorometano até um volume constante específico.

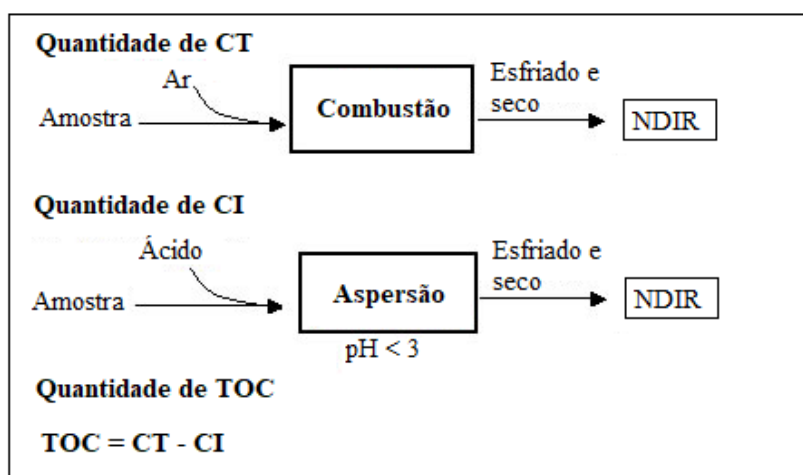
As frações orgânicas foram analisadas através da cromatografia gasosa. O cromatógrafo utilizado foi da marca Varian, Modelo GC-3800, acoplado a um espectrômetro de massa, também da marca Varian, modelo Saturn 2200. Nesta análise, foi utilizada a coluna Varian VF-5 ms (DI 30 m x 0,25 mm), equivalente a DB-5. Para estas análises, a temperatura do injetor foi mantida fixa em 300 °C, com um volume de injeção de 1 µL. O forno foi inicialmente mantido a 50 °C por 2 min, depois aquecido até 275 °C a uma taxa de 5 °C/min, e finalmente mantido a 275 °C por 3 min, perfazendo um tempo de análise de 50 min. O hélio foi usado como gás de arraste a uma vazão constante de 1 mL/min. Os compostos separados da coluna foram detectados pelo detector seletivo de massa (MS), mantido a 250 °C. Os espectros de massa foram obtidos usando uma energia de ionização de 70 eV, adotando uma faixa de massa de 35-300 m/z, e um tempo de varredura de 0,35s (BANKS; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2014). Uma biblioteca NIST05 MS foi usada para atribuir os picos principais, com índices de similaridade maior do que 85%.

5.1.5.2 Análise da fase aquosa / TOC

Após a extração da fase orgânica, foi obtida a fase aquosa. Alíquotas de 10 mL foram utilizadas para determinação do teor de carbono orgânico total (TOC) em um analisador TOC da marca Shimadzu TOC-L CPH-ASI-L.

As amostras foram colocadas em um tubo preenchido com catalisador de platina e em seguida, direcionadas a um forno em atmosfera oxidante aquecidas a 680 °C para garantir combustão total. O dióxido de carbono gerado foi resfriado e seco, em seguida, detectado por espectroscopia de infravermelhos não-dispersiva (NDIR). A concentração de carbono total (CT) na amostra foi obtida através da comparação com uma fórmula de curva de calibração. Posteriormente, a amostra oxidada foi submetida a um processo de aspersão térmica, no qual a concentração de carbono inorgânico (CI) foi convertida em dióxido de carbono. A concentração de IC também foi detectada pelo NDIR. Por fim, a concentração de TOC foi então calculada subtraindo a concentração de CI da concentração de CT obtida, como é apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Etapas da análise da fase aquosa



Fonte: Site Shimadzu, 2020 (Adaptado)¹

5.1.6 Análise do resíduo sólido

A fase sólida, constituída principalmente por catalisador, biomassa não convertida e coque, foi seca a 105 °C em um forno a vácuo por 2h, resfriada em um dessecador, e posteriormente seu peso foi aferido. Os resíduos sólidos foram caracterizados por TG, EDX, e o catalisador recuperado foi caracterizado por FTIR e DRX para melhor conhecimento da estabilidade da ferrita de níquel.

¹ Disponível em < <https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l/features.html#415-1>>. Acessado em: 29 mai. 2020.

Para o teste com melhor resultado (maior formação de hidrogênio), o resíduo sólido foi recuperado por filtração a vácuo e seco em um forno a vácuo a 105 °C, por 2h, até obtenção de uma massa constante. A massa do resíduo sólido, contendo catalisador pós-teste e cinzas foi posteriormente calcinada a 500 °C, por 2h, para determinar a quantidade do catalisador recuperado.

5.1.7 Balanço Material de carbono

O balanço material foi calculado em relação ao balanço material de carbono de acordo com as Equações (25) a (29). Os dados necessários para a realização desse balanço foram provenientes dos resultados da análise cromatográfica (percentual em peso dos óxidos de carbono e dos gases de hidrocarbonetos), dos resultados da análise de carbono orgânico total, que indica o teor de carbono na fase aquosa, e dos resultados da análise elementar dos resíduos sólidos.

$$\% \text{ carbono (gás)} = \frac{\text{massa de carbono obtido pela análise cromatográfica (g)} \times 100}{\text{massa de cavaco de eucalipto}} \quad (25)$$

$$\% \text{ carbono (fase aquosa)} = \frac{\text{massa de carbono a partir do TOC (g)} \times 100}{\text{massa de cavaco de eucalipto}} \quad (26)$$

$$\% \text{ carbono (resíduo sólido)} = \frac{\text{massa de carvão (g)} \times 100}{\text{massa de cavaco de eucalipto}} \quad (27)$$

Onde a massa de carvão foi calculada a partir da Equação 28:

$$m_{(\text{carvão})} = m_{(\text{resíduo sólido})} - m_{(\text{catalisador})} - m_{(\text{cinzas no cavaco})} \quad (28)$$

Onde:

$m_{(\text{carvão})}$ = massa de carvão (g);

$m_{(\text{resíduo sólido})}$ = massa do resíduo sólido (g);

$m_{(\text{catalisador})}$ = massa do catalisador (g);

$m_{(\text{cinzas no cavaco})}$ = massa de cinzas no cavaco(g).

Assumindo um balanço de 100%, o teor de carbono na fase orgânica foi calculado por diferença utilizando a Equação 29:

$$\begin{aligned} \% \text{ carbono}_{(fase\ org\ anica)} & \quad (29) \\ & = 100 - (\text{carbono}_{(g\ as)} + \text{carbono}_{(fase\ aquosa)} + \text{carbono}_{(residuo\ s\ olido)}) \end{aligned}$$

Para avaliação da composição molar dos gases (x_i), eficiência de gaseificação de carbono (EGC) e eficiência de gaseificação de hidrogênio (EGH) foram calculadas de acordo com as Equações (30) a (32):

Composição molar dos gases (x_i):

$$x_i [\%] = \frac{n_i}{n_{(total)}} \times 100 \quad (30)$$

Onde:

x_i = composição molar de gás (%);

n_i = número de mols de cada componente (mol);

$n_{(total)}$ = soma de todos os mols de cada componente(mol).

Eficiência de gaseificação de carbono (EGC):

$$\begin{aligned} EGC [\%] & = \frac{\text{massa dos produtos gasosos com carbono na composição}}{\text{massa de carbono na matéria prima}} \quad (31) \\ & \quad \times 100 \end{aligned}$$

Eficiência de produção de hidrogênio (EGH):

$$EGH [\%] = \frac{\text{massa de hidrogênio no produto gasoso}}{\text{massa de hidrogênio na matéria prima}} \times 100 \quad (32)$$

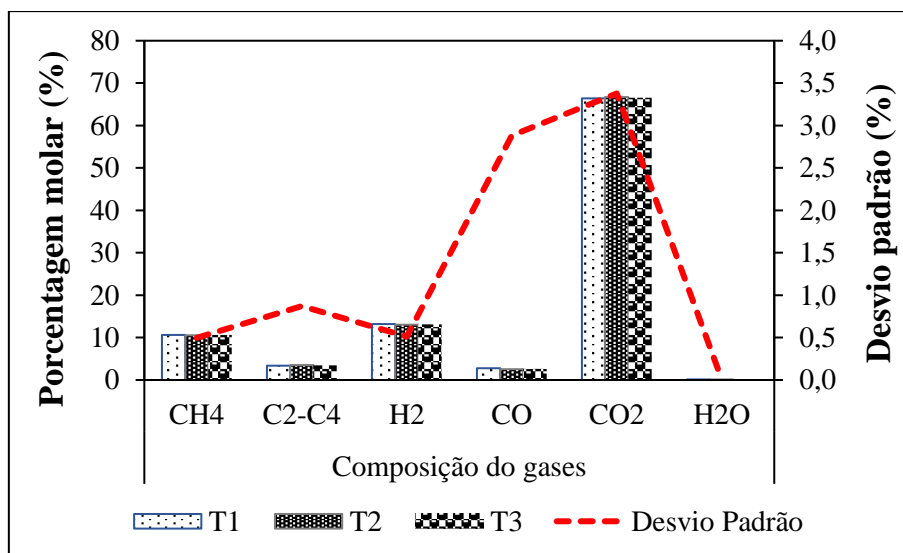
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, visando conferir a confiabilidade, repetibilidade e dos resultados dos experimentos foram realizados testes iniciais de reprodutibilidade a 450 °C usando 1 g de catalisador e 30 min, em triplicata (T1, T2, T3). Os resultados mostraram que os desvios padrão para o CO₂ foi o mais alto, 3,4%. Mesmo assim, todas as frações molares apresentaram desvio padrão inferiores a 5%, como apresentados na Figura 17.

Após os testes iniciais realizou-se os experimentos de acordo com o planejamento experimental para investigação do efeito da quantidade de catalisador, o tempo de residência e a temperatura na gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica. Como mencionado na seção 5.1.5, também foram realizados testes a 450 °C e 45 min e

um teste a 400 °C usando 2 g de NiFe₂O₄ a 60 min. Na Tabela 11, são apresentados os dados de todos os experimentos realizados e os respectivos balanços materiais.

Figura 17 – Composição dos produtos gasosos para os testes iniciais



Analisando os resultados da Tabela 11, observou-se que, nas mesmas condições de temperatura e tempo de residência, aumentando a quantidade de catalisador (NiFe₂O₄) houve uma menor produção de resíduo sólido e uma maior conversão do cavaco em produtos gasosos e líquido. Por exemplo, comparando os testes 13 e 15, realizados a 500 °C e 60 min, houve uma redução de 79% do resíduo sólido e um aumento de aproximadamente 29% de produto gasoso. A máxima conversão de cavaco de eucalipto foi de 95,6 % obtida a 500 °C, 2 g de NiFe₂O₄ e 60 min (teste 15).

A influência da temperatura nos balanços materiais pode ser observada analisando os resultados dos testes 12, 15 e 16. Como apresentados na Tabela 11, os três testes foram realizados com 2g de NiFe₂O₄ e 60 min. Aumentando a temperatura de 400 (teste 16) para 500 °C (teste 15) houve um aumento de 37,3% de gás.

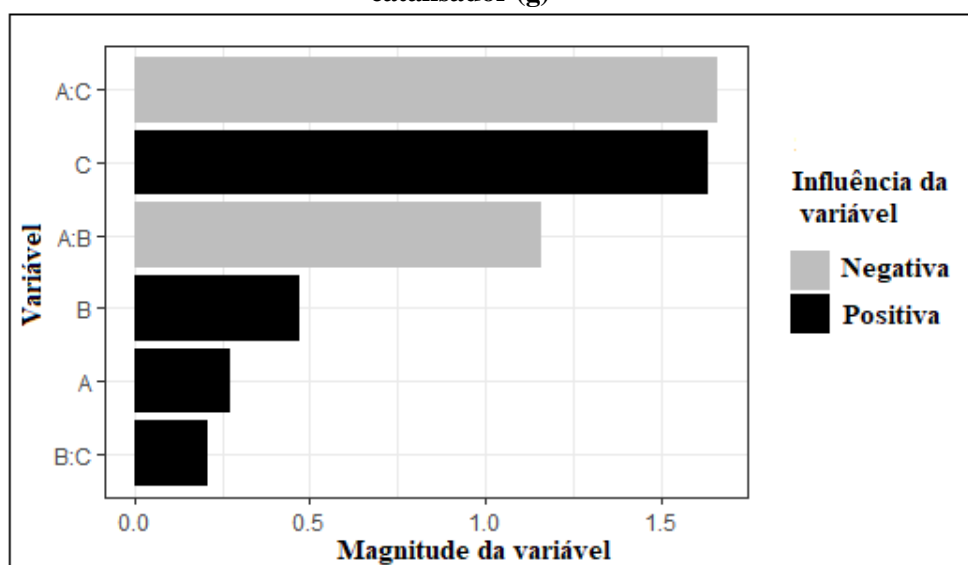
Na seção seguinte são apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações dos produtos gasosos e líquidos, e do resíduo sólido.

Tabela 11- Resultados dos experimentos e os balanços materiais de SCWG de cavaco de eucalipto

Exp.	Tempo de residência (min)	Temperatura (°C)	Cavaco de eucalipto (g)	Catalisador (g)	Gás (wt%)	Resíduo Sólido (wt%)	Líquido (wt%)	Conversão de Biomassa (%)
Teste 1	30	450	2,2162	-	38,09	35,94	25,96	64,05
Teste 2			2,1995	0,9999	58,28	12,45	29,26	87,54
Teste 3			2,2015	1,9948	53,92	10,89	35,20	89,12
Teste 4		500	2,2211	-	51,55	31,79	16,66	68,21
Teste 5			2,2148	1,0085	66,84	20,51	12,64	79,49
Teste 6			2,2060	2,0002	66,98	6,70	26,33	93,30
Teste 7	45	450	2,1985	-	36,59	28,25	35,16	71,75
Teste 8			2,2071	1,0054	52,67	16,65	30,69	83,36
Teste 9			2,2252	1,9975	52,57	7,15	40,27	92,84
Teste 10	60	450	2,2031	-	34,34	27,28	38,39	72,73
Teste 11			2,2083	1,0009	45,41	15,27	39,42	84,83
Teste 12			2,2019	2,0048	48,19	4,51	47,30	95,49
Teste 13		500	2,2027	-	46,97	26,91	26,12	73,09
Teste 14			2,2093	0,9996	64,94	13,77	20,29	85,23
Teste 15			2,2093	1,9996	65,94	4,44	29,62	95,56
Teste 16	400	2,2229	1,9977	41,33	18,91	39,76	81,09	

Com o objetivo de entender melhor a influência das variáveis avaliadas (temperatura, catalisador e tempo de residência), a partir dos resultados obtidos dos testes conduzidos conforme o planejamento experimental, indicados na Tabela 9 (seção 5.1.1), foi construído o diagrama de Pareto, considerando como variável de saída a porcentagem molar de hidrogênio. A partir do diagrama de Pareto foi possível observar os efeitos de interação de cada variável individualmente, como está apresentado na Figura 18. Analisando-se a Figura 18, observou-se que o catalisador (variável C) foi a variável independente mais importante, pois teve maior efeito na porcentagem molar de hidrogênio. No entanto, também foi observado que existe uma forte interação entre o catalisador (variável C) e a temperatura (variável A), como pode ser visto de forma mais detalhada na Figura 19.

Figura 18 – Diagrama de Pareto: A - temperatura (°C); B - tempo de residência (min); C – catalisador (g)



Também foram avaliadas as interações dois a dois de cada variável (temperatura e catalisador; temperatura e tempo de residência; catalisador e tempo de residência), como mostram as Figuras 19, 20 e 21. Os gráficos de interação com a temperatura, Figuras 19 e 20, indicam que, quando o catalisador (variável C) ou o tempo de residência (variável B) são menores, 1 g ou 30 min, respectivamente, a temperatura tem efeito positivo. Por isso as linhas tracejadas e com inclinação positiva. Mas quando os valores de tempo de residência e de catalisador são maiores, 2 g ou 60 min, o efeito da temperatura é negativo, já que a inclinação das linhas cheias é negativa.

Figura 19 – Efeito das variáveis de temperatura (A) e catalisador (C) na porcentagem molar de H₂

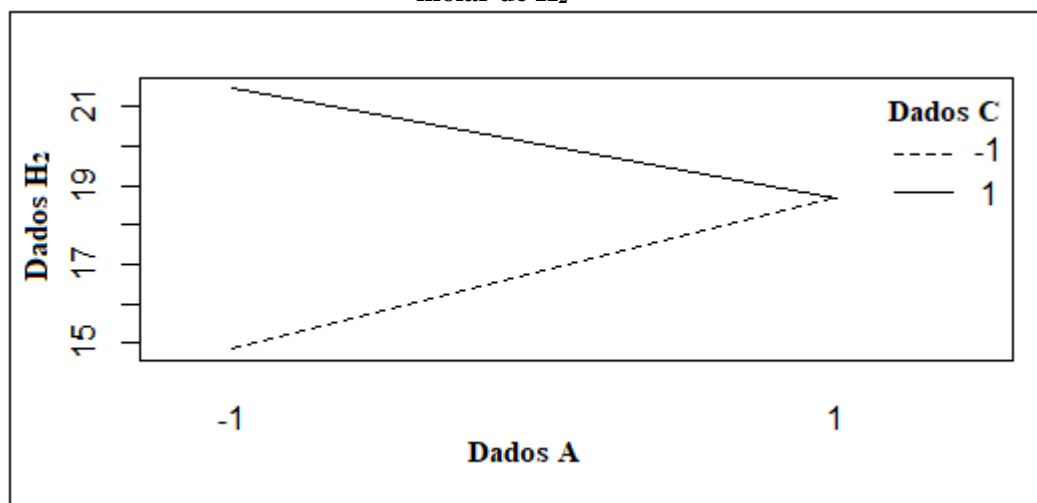
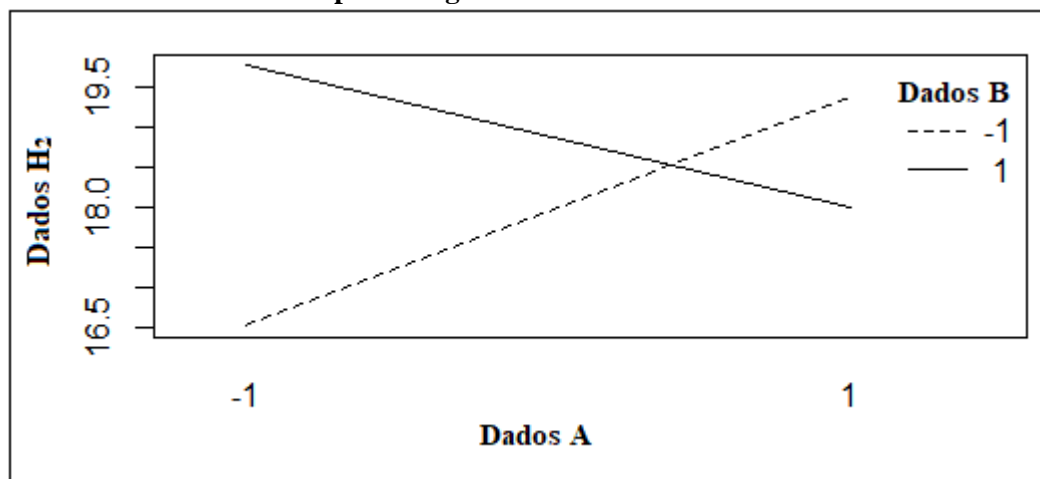
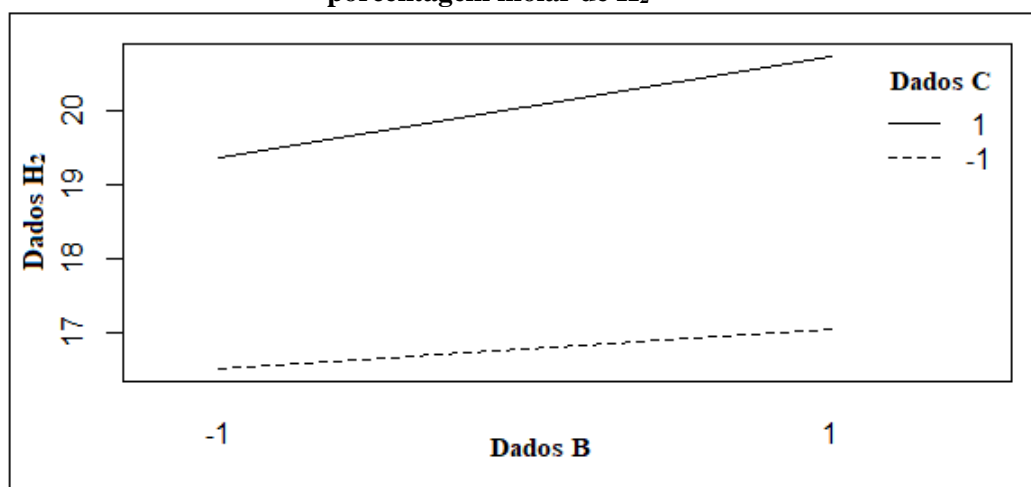


Figura 20 - Efeito das variáveis de temperatura (A) e tempo de residência (B) na porcentagem molar de H₂



Já a Figura 21 avalia a influência das variáveis catalisador (C) e tempo de residência (B) na porcentagem molar de H₂. O resultado obtido indica que tanto o catalisador quanto o tempo de residência proporcionam um efeito positivo para menores quantidades de catalisador e menores tempos de residência.

Figura 21 - Efeito das variáveis de catalisador (C) e tempo de residência (B) na porcentagem molar de H₂



5.2.1 Análise dos gases

A gaseificação em água supercrítica do cavaco de eucalipto foi investigada com e sem adição de NiFe₂O₄. Em termos de porcentagem molar, os três gases predominantes foram o dióxido de carbono, o hidrogênio e o metano, em todas as condições avaliadas. Analisando os resultados dos produtos gasosos apresentados na Tabela 12, observou-se que a maior porcentagem molar de H₂ foi de 23 %, obtida durante o teste 12, realizado a 450 °C com 2g de NiFe₂O₄ e 60min.

Tabela 12- Composição dos gases produzidos

Testes	Catalisador (g)	Componentes (% mol)					
		CH ₄	C ₂ -C ₄	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
1	-	16,03	3,82	9,27	8,17	62,51	0,19
2	0,9999	10,59	3,44	13,11	2,60	70,09	0,16
3	1,9948	11,49	3,50	19,93	3,30	61,66	0,11
4	-	25,25	5,00	12,05	5,90	51,68	0,11
5	1,0085	17,60	4,61	19,94	0,70	57,02	0,12
6	2,0002	20,32	5,23	18,83	0,85	54,66	0,10
7	-	18,52	4,16	10,36	7,15	59,54	0,26
8	1,0054	15,28	4,57	17,96	1,01	61,04	0,14
9	1,9975	10,78	3,96	20,85	0,64	61,60	0,16
10	-	21,77	5,37	12,58	6,01	53,98	0,30
11	1,0009	15,40	4,45	16,59	0,65	62,76	0,16
12	2,0048	18,16	4,06	22,96	0,60	54,06	0,16
13	-	32,47	5,56	13,66	2,34	45,79	0,17
14	0,9996	24,12	6,17	17,51	0,46	51,64	0,10
15	1,9996	23,08	5,78	18,51	0,49	52,00	0,13
16	1,9977	9,15	3,07	9,52	2,27	75,81	0,18

As principais diferenças entre os testes não catalítico e catalítico foram as mudanças na porcentagem molar de metano e hidrogênio. Isso pode ser confirmado quando comparando os testes 10 e 12 realizados a 450 °C e 60 min. O uso de 2g de catalisador proporcionou um aumento de 45% da porcentagem molar nessas condições. Esses resultados sugerem que o NiFe_2O_4 promoveu a reação de deslocamento gás d'água e decomposição do cavaco, evidenciado pelo aumento de H_2 e redução de CO .

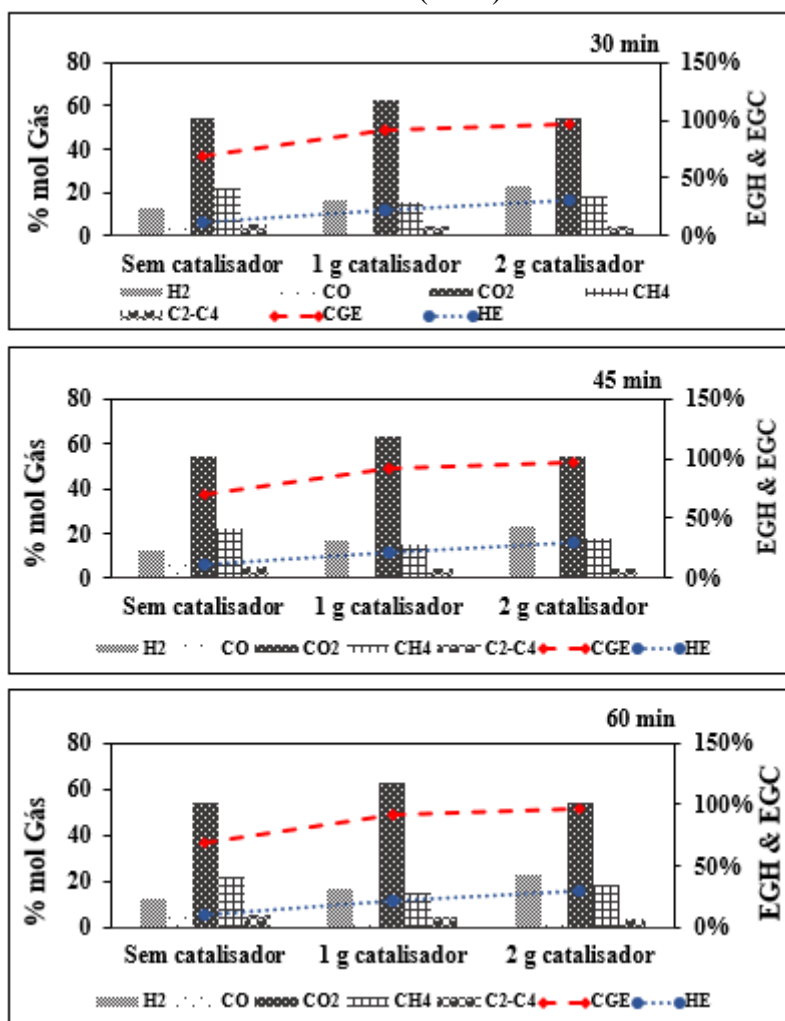
5.2.1.1 Influência da ferrita de níquel (NiFe_2O_4)

O uso de um catalisador adequado permite uma gaseificação mais rápida dos produtos intermediários, a fim de evitar a formação de compostos poliméricos e eventuais carbonizações. O efeito da quantidade de NiFe_2O_4 na SCWG do cavaco de eucalipto foi avaliado através de experimentos realizados na presença da ferrita de níquel (0,0 g, 1,0 g e 2,0 g) a 450 em três diferentes tempos de residência (30, 45 e 60 min), usando 2,22 g de cavaco de eucalipto.

Analisando a Figura 22 observou-se que, à medida que se aumentou a quantidade de catalisador, a porcentagem molar do gás de hidrogênio aumentou significativamente, enquanto a porcentagem molar de metano reduziu ou permaneceu estável. Isso pode ser constatado observando os resultados a 450 °C e 30 min comparando os testes 1 e 3. Aumentando-se a quantidade de ferrita de níquel de 0 para 2 g foi possível observar um acréscimo de 53% na fração molar de H_2 e um decréscimo de 59,6 % na fração molar de CO e de 28,3 % na fração molar de CH_4 (Tabela 10). Essas tendências também foram observadas para os testes a 45 e 60 min. Para os testes a 45 min houve um aumento de 50,3% de H_2 e a 60 min um acréscimo de 45,2%. Esse aumento da porcentagem molar indica que a ferrita de níquel contribuiu para reação de deslocamento gás d'água e a reforma a vapor dos produtos líquidos intermediários.

Analisando a Tabela 12 e a Figura 22 também foi possível observar que o dióxido de carbono foi o produto predominante nos testes com e sem catalisador. Onwudili e Williams (2016) relataram que o dióxido de carbono também foi o produto dominante nos experimentos sem uso de catalisador. No entanto, nos testes que esses autores realizaram a 450 °C e 60 min, na presença de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, houve uma redução significativa da porcentagem molar de CO_2 , diferente do que foi observado no presente trabalho.

Figura 22- Efeito do catalisador NiFe_2O_4 e do tempo de residência a 450°C na composição dos gases e na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)



No trabalho de Onwudili e Williams (2016), aumentando 75% da quantidade de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocorreu uma diminuição de 28,9% de CO_2 e um aumento de 30,9% de CH_4 , enquanto a quantidade de H_2 reduziu 50%. Esses resultados demonstram que o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não atuou na reação de deslocamento gás d'água, mas sim, na reação de metanção de CO e/ou da reação de hidrogenação do CO_2 , proporcionando o aumento de CH_4 . Diferente do que aconteceu nos testes realizados no presente trabalho, aumentando a quantidade de NiFe_2O_4 houve um aumento de H_2 e redução de CO e CH_4 , confirmando a atuação da ferrita de níquel na reação de deslocamento gás d'água.

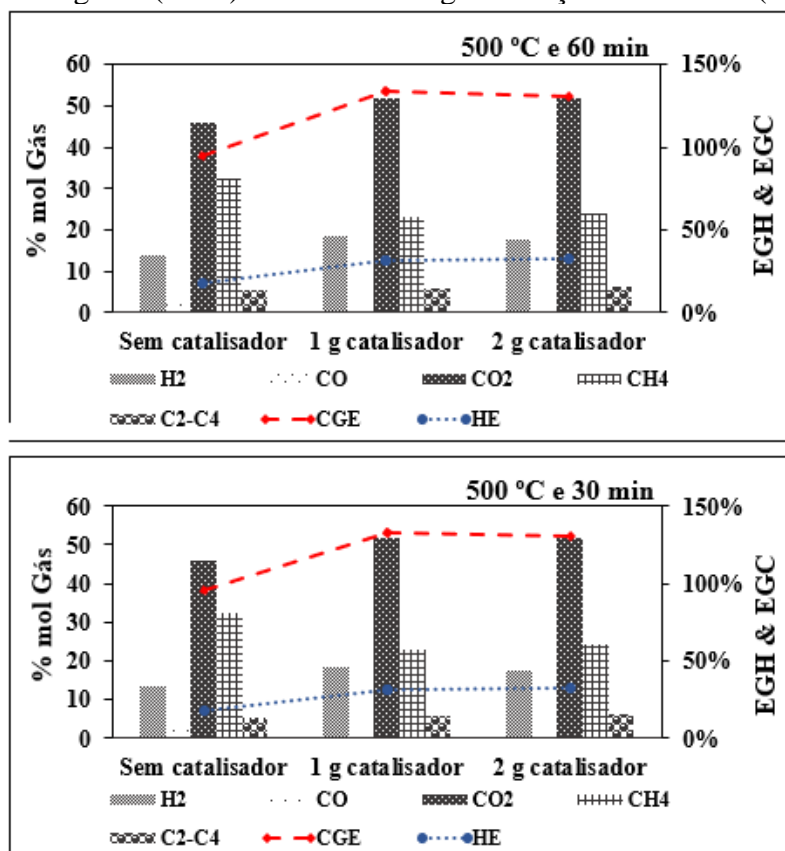
De acordo com os resultados apresentados na Figura 22 e Tabela 12 a quantidade de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos gasosos foi bastante pequena para os experimentos realizados na presença da ferrita de níquel. Essa menor formação de

monóxido de carbono pode ter sido devido ao consumo de CO durante a reação de deslocamento gás d'água, já que também foi observado uma maior formação de H₂ à medida que a porcentagem molar de CO diminui.

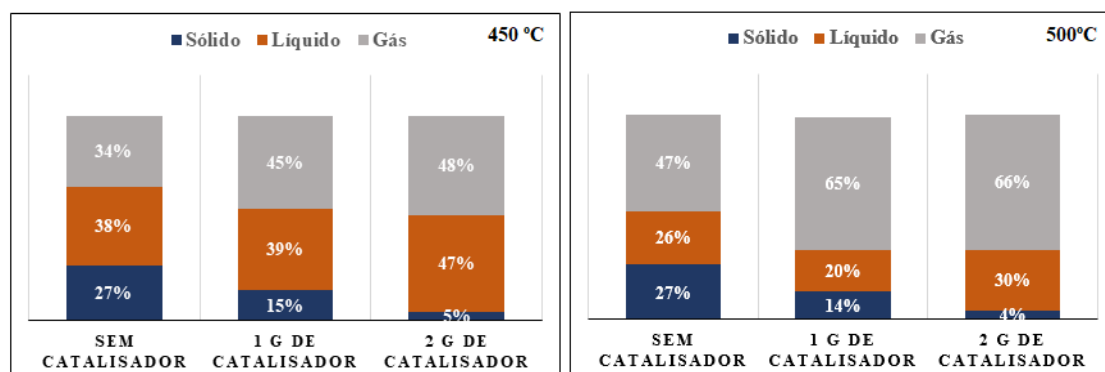
Analisando o efeito da ferrita de níquel nos testes realizados a 500 °C, para 30 e 60 min, foram encontrados resultados semelhantes aos encontrados para os testes a 450 °C, como apresentado na Figura 23. O aumento de NiFe₂O₄ de 0 para 2 g, para 30min, causou um acréscimo de 36 % na fração molar de H₂ e uma diminuição de 19,52 % da fração molar de CH₄. Observando os resultados para o tempo de residência de 60 min, percebeu-se que, utilizando uma maior quantidade de catalisador, ocorreu uma diminuição de 25,71% na fração molar do gás metano.

Como esperado, a adição da ferrita de níquel promoveu um expressivo aumento da produção de H₂ (Figuras 22 e 23). Além disso, a eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) aumentou, correspondendo ao comportamento da produção de gás. Comparando os testes sem catalisador (teste 10) com os testes utilizando 2 g de NiFe₂O₄ a 450 °C (teste 12), para 60 min (Figura 22), os valores das eficiências de gaseificação de carbono (EGC) foram consistentemente mais altos durante os testes catalíticos, entre 69,64 e 97,03 %, enquanto os valores de EGH variaram de 11,1 para 30,62%. Já para os testes a 500 °C e 60 min, (Figura 23) os valores de EGC (entre 130,92 e 133,37%) e EGH (entre 31,56 e 32,80%) foram superiores aos obtidos a 450 °C, o que demonstra a influência da temperatura na SCWG do cavaco. Os valores de EGC superiores a 100 % foi devido a forma como a eficiência da gaseificação de carbono foi calculada. Pois no cálculo foi considerado-se todos os produtos gasosos que apresentavam carbono na sua composição química, ou seja, a massa dos hidrocarbonetos (C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ e C₄H₁₀), CH₄, CO e CO₂.

Figura 23- Influência do catalisador NiFe_2O_4 nos testes a $500\text{ }^\circ\text{C}$ na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)



Analisando os resultados do balanço material na Figura 24 foi observado que a presença do catalisador NiFe_2O_4 também proporcionou uma redução do resíduo sólido. Isso indica que a ferrita de níquel também impediu a polimerização dos produtos líquidos intermediários, atuando nas reações de decomposição dos intermediários, produzindo gases mais leves. Como apresentado na Figura 24, a menor quantidade de resíduo sólido (4,51%) e a maior produção de gás (66%) foi obtida para o experimento usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60 min a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 24- Balanço material para experimentos a 450 e 500 °C e 60 min de tempo de residência

5.2.1.2 Efeito do tempo de residência

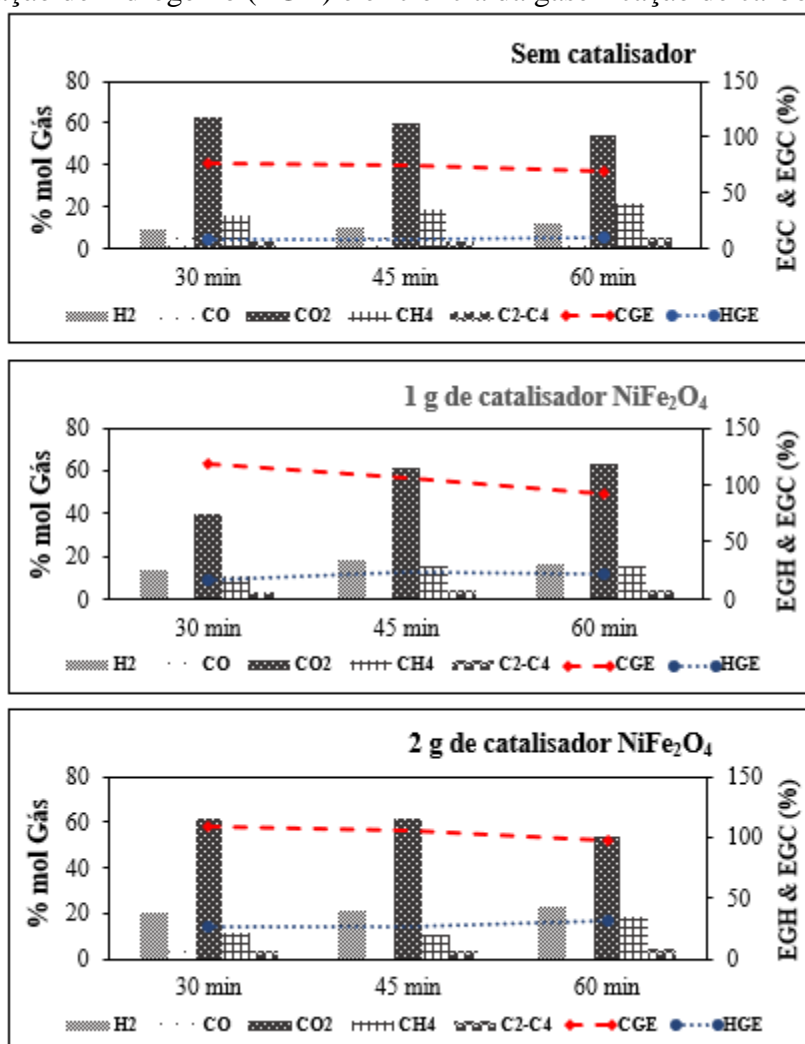
A Figura 25 apresenta o efeito do tempo de residência nas condições avaliadas da gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica a 450 °C. Em todos os casos, a percentagem molar de hidrogênio aumentou à medida que o tempo de residência aumentou de 30 para 60 min. Resultado não muito esperado de acordo com a literatura, pois pesquisadores citam que a SCWG em longos tempos de residência e baixas temperaturas (<500 °C) favorece a maior formação do gás metano (SINAG; KRUSE; RATHER, 2004; BYRD; PANT; GUPTA, 2007; WALDENER, 2007; GUO et al. 2010; LANCHO-PEREZ et al. 2015; YILDIRIR; ONWUIDILI; WILIAMS, 2017).

Segundo Hao et al. (2003) e Ross et al. (2010) o acréscimo do tempo de residência não aumenta consideravelmente a eficiência do processo. Segundo Susanti et al. (2012), o aumento do tempo de residência só promove o aumento da eficiência da SCWG quando é da ordem de segundos. Em seu trabalho, Susanti et al. (2012) estudaram a influência do tempo de residência da gaseificação do isooctano em água supercrítica, e foi observado que o rendimento total de gases aumentou de 1,1 para 2,8 L/g com o aumento do tempo de residência de 6 para 33 segundos. Basu e Mettanant (2009) também observaram que o melhor rendimento de H₂ (3,26 mol/mol) foi na ordem de segundos (60 s).

Mesmo havendo o aumento da formação de H₂ com o aumento do tempo de residência, analisando os resultados apresentados na Figura 25 e Tabela 12, também foi observado um aumento da porcentagem molar de CH₄, como esperado. Aumentando o tempo de residência de 30 para 60 min proporcionou um aumento de 36,73 % da porcentagem molar de CH₄ e 13,2 % da porcentagem molar de H₂, para o teste usando 2

g de NiFe_2O_4 . Avaliando os testes sem catalisador, teste 1 e 10, o aumento do tempo de residência de 30 para 60 min permitiu um aumento de 26,37 % da porcentagem molar de CH_4 e 26,31 % da porcentagem molar de H_2 (Tabela 12 e Figura 225). Esses resultados demonstraram que para uma mesma condição de temperatura os testes sem catalisador houve uma maior formação de H_2 , quando o tempo de residência aumentou de 30 para 60 min.

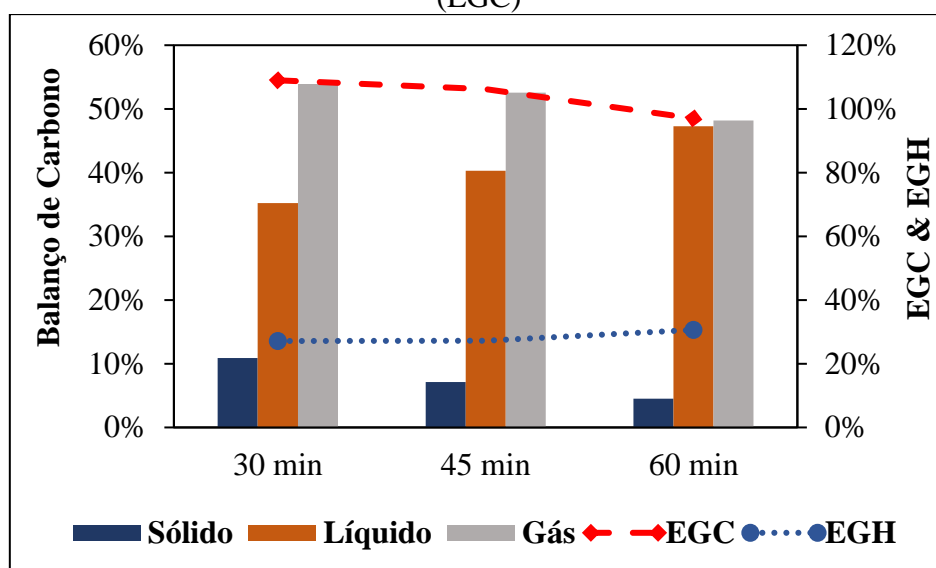
Figura 25- Influência do tempo de residência nos testes a 450 °C na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)



Analisando o efeito do tempo de residência no balanço material para os testes realizados a 450 °C e usando 2 g de NiFe_2O_4 , conforme a Figura 26, foi observado que a proporção de produtos líquidos aumentou e dos resíduos sólidos e de gás diminuíram, com o aumento do tempo de residência. Comparando os testes realizados com 2 g de

catalisador com o aumento do tempo de residência de residência de 30 para 60 min, os produtos líquidos aumentaram 25,6% e os resíduos sólidos sofreu uma redução de 58,6% (Figura 26). Esses resultados demonstram que, mesmo o tempo de residência não causando um aumento significativo produção de H_2 , a presença da ferrita de níquel favoreceu a decomposição do cavaco em produtos intermediários líquidos.

Figura 26- Balanço material para SCWG do Cavaco de eucalipto a 450 °C e 2 g de $NiFe_2O_4$ na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)



5.2.1.3 Efeito da temperatura

A Figura 27 ilustra o efeito da temperatura de reação na composição dos produtos gasosos da gaseificação em água supercrítica de cavaco de eucalipto, para 60 min de reação, e usando 2 g de ferrita de níquel como catalisador, nas temperaturas a 400, 450 e 500 °C. Analisando os resultados dos balanços materiais apresentados na Figura 27, notou-se que aumentando a temperatura de 400 para 500 °C houve um aumento de 37,3% de gás, e uma redução de 25,5% do produto líquido e 76,5% do resíduo sólido. A condição em que foi obtida a maior formação de H_2 foi a 450 °C (teste 12), com porcentagem molar de H_2 de 23 %.

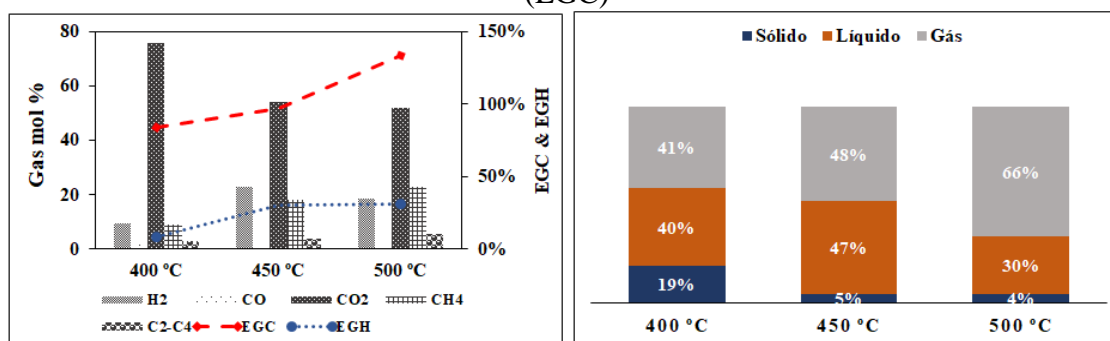
Observando a Figura 27 percebeu-se que a maior produção de gás a 500 °C foi devido a maior formação de CH_4 e C_2-C_4 , quando comparado com os resultados obtidos a 450 °C. O aumento da temperatura de 400 para 500 °C causou um aumento de 48,6 %

na fração molar de H₂; 60,4 % na fração molar de CH₄; 46,9 % na fração molar de hidrocarbonetos C₂-C₄ e uma redução de 31,4 % na fração molar de CO₂. Os resultados obtidos foram diferentes dos encontrados por Susanti et al. (2012), que durante a gaseificação da glicose em água supercrítica, sem a adição de catalisador, aumentando a temperatura de 500 para 600 °C obteve um aumento de 39,3 % de H₂ e 18,78 % de CO₂, mas um redução de 84,6 % de CH₄.

Os resultados encontrados por Susanti et al. (2012) evidenciam que o aumento da temperatura favoreceu as reações de reformar a vapor e a reação de deslocamento gás d'água, já que os principais produtos gasosos obtidos pelos autores foram o hidrogênio e o dióxido de carbono. Resultados coerentes com os obtidos na literatura por YU, et al. 1993; GUO et al. 2010; LANCHO-PEREZ et al. 2015.

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, a ferrita de níquel pode ter favorecido mais a reação de metanação de CO do que a reação de deslocamento gás d'água, e/ou a decomposição dos produtos intermediários. Isso explica o aumento das porcentagens molar de CH₄ e C₂-C₄ com o aumento da temperatura para 500 °C. Segundo Susanti et al. (2012), para garantir a maior formação de H₂ a partir da reação de deslocamento gás d'água é necessário um grande excesso de água. Desse modo, proporciona que a água, além de atuar como solvente, também atue como reagente durante a reação.

Figura 27- Efeito da temperatura na SCWG do cavaco de eucalipto, 60min e 2 g de NiFe₂O₄ na eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e eficiência da gaseificação de carbono (EGC)



A Figura 27 também apresenta as tendências da eficiência da gaseificação de hidrogênio (EGH) e da eficiência de gaseificação de carbono (EGC) com o aumento da temperatura. Comparando os resultados a 400 °C com os resultados encontrados a 500 °C, os valores de EGC aumentaram 36,8 % enquanto os valores de EGH aumentaram 71,9

%. Os autores Cortright; Davda; Dumesic (2002), Susanti et al. (2012) e Onwuidili (2016) também observaram aumento da eficiência da gaseificação de carbono e de hidrogênio aumentou com o aumento da temperatura

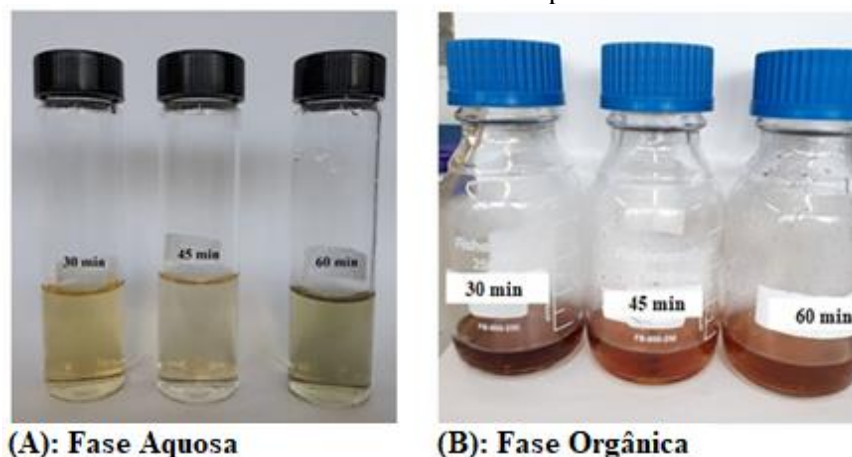
5.2.2 Análise da fase líquida

Observando os produtos líquidos formados durante a SCWG do cavaco de eucalipto sob diferentes condições, notou-se que o aumento de temperatura favoreceu a redução da fase líquida. Comparando os testes realizados usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60 min, aumento da temperatura de 400 para 500 °C provocou uma redução de 25,5 % dos produtos líquidos. Mas essa redução não ocorreu quando a temperatura aumentou de 400 para 450 °C, demonstrando que a diminuição dos produtos líquidos não foi linear com a temperatura. De acordo com os resultados do diagrama de pareto (seção 5.2) observou-se que o catalisador é a variável independente de maior influência na produção de hidrogênio. No entanto, a análise de pareto também demonstrou que a temperatura tem um efeito negativo para experimentos realizados com tempos de residências mais longos (60 min) e maior quantidade de catalisador (2 g).

Também foi observado que as cores das fases aquosas e orgânicas eram diferentes, como mostra a Figura 28. A cor da fase aquosa era mais clara, um tom amarelo claro, e a cor da fase orgânica, um tom de marrom. Com o aumento do tempo de residência essas tonalidades sofreram modificações. Notou-se que a fase aquosa ficou com um tom mais claro para os testes realizados em tempo de residência mais longos, e também na presença de catalisador.

A coloração dos líquidos da fase orgânica também mudaram (Figura 28). A cor da fase orgânica varia de marrom escuro, nos testes sem catalisador, a castanho/amarelado para os testes com o catalisador NiFe_2O_4 . As cores dessas frações se tornaram relativamente mais claras para os experimentos realizados a 500 °C e 60min, com catalisador. Isso pode ter ocorrido devido ao maior número de produtos líquidos intermediários que foram gaseificados. Essas observações também foram relatadas por outros pesquisadores (SINAG; KRUSE; RATHER, 2004; LOUW; SCHWARZ; BUGER, 2016).

Figura 28- Avaliação qualitativa da coloração do produto líquido, que varia de marrom escuro para os testes sem catalisador e castanho/amarelado para os testes com catalisador.



As tendências de cores estão de acordo com o rendimento decrescente dos produtos líquidos orgânicos. Comparando o teste 11 (450 °C, 1 g de catalisador e 60min) com o teste 14 (500 °C, 1 g de catalisador e 60min), foi observado que a quantidade da fase orgânica obtida diminuiu em 25,46% (Tabela 13). Tendências semelhantes na cor de produtos líquidos foram relatadas durante experimentos de SCWG de carvão marrom vitoriano realizados por (BUHLER et al. 2002).

Na Tabela 13 também são apresentados os teores de carbono orgânico total (TOC) da fase líquida aquosa obtida após a gaseificação. Os resultados mostraram que o aumento da quantidade de catalisador e os tempos de residência levaram a uma diminuição no conteúdo de TOC, mas essa redução não ocorreu de forma linear, indicando a interação das variáveis.

Analisando o efeito do tempo de residência sobre o TOC, a 450 °C, observou-se que o aumento do tempo de residência leva à redução de TOC. Comparando os testes 3 (2 g de NiFe_2O_4 e 30 min) e teste 12 (2 g de NiFe_2O_4 e 60 min) causou uma redução de 21,3% do TOC. Isto indica que, à medida que o tempo de residência aumentou, o líquido aquoso produzido apresentou uma menor quantidade de carbono orgânico total, devido à maior conversão dos produtos intermediários em gás ou em produtos orgânicos insolúveis em água.

Tabela 13- Resultado da análise de TOC

Testes	Catalisador (g)	Tempo de Residência (min)	Temperatura (°C)	Líquido			Líquido total (wt %)
				TOC (mg/L)	Fase Aquosa (%)	Fase Orgânica (%)	
1	-	30	450	1607	1,49	24,48	25,96
2	0,9999			1580	1,62	27,65	29,26
3	1,9948			1621	1,66	33,54	35,20
4	-	500	500	1454	1,47	15,19	16,66
5	1,0085			1540	1,57	11,08	12,64
6	2,0002			1386	1,54	24,78	26,33
7	-	45	450	1613	1,65	33,51	35,16
8	1,0054			1479	1,65	29,04	30,69
9	1,9975			1432	1,71	38,56	40,27
10	-	60	450	1376	1,79	36,60	38,39
11	1,0009			1321	1,59	37,82	39,42
12	2,0048			1275	1,48	24,93	47,30
13	-	500	500	1446	1,19	24,93	26,12
14	0,9996			1284	1,43	28,19	29,62
15	1,9996			1375	1,40	18,89	20,29
16	1,9977		400	1584	1,90	37,86	39,76

A quantidade máxima de TOC foi obtida no teste 3 (1621 mg/L), seguida dos testes realizados sem catalisador a 450 °C (teste 1, teste 7) e do teste a 400°C (teste 16). Comparando os resultados obtidos com os encontrados por Castelo, Kruse e Fioria (2014), os valores encontrados na presente tese são muito baixos, pois o valor mais baixo de TOC que esses autores encontraram foi de ~ 4000 mg/L, após 16 h de tempo de residência. A quantidade mínima de TOC nessa tese foi de 1275 mg/L, obtida no teste 12 (450 °C, 2 g de NiFe₂O₄ e 60 min). Isto pode estar relacionado a um maior consumo de carbono orgânico durante a reação, o que consequentemente proporciona uma menor formação de resíduo sólido.

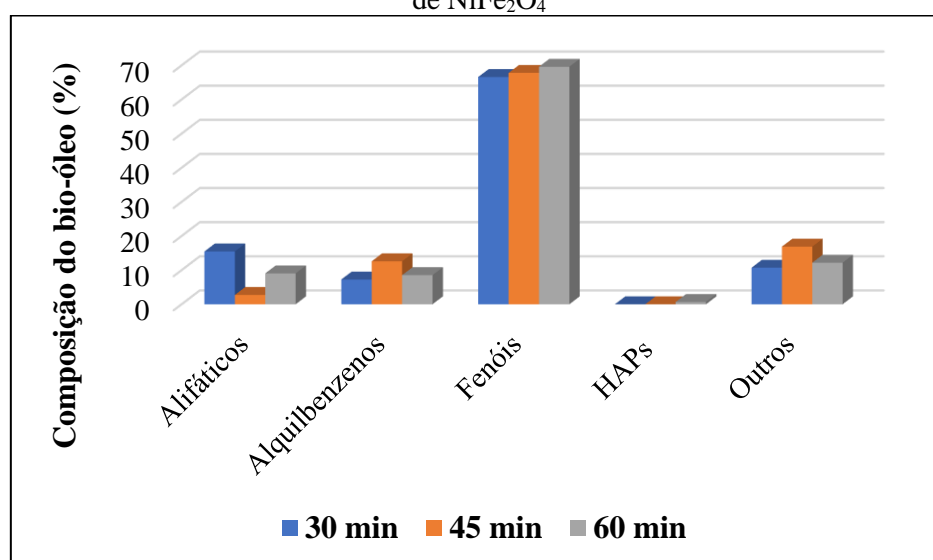
Análises semi-quantitativas de cada fração orgânica foram realizadas de acordo com a metodologia relatada na literatura (WANG et al. 2014; GUO & JIN, 2013; DUAN et al. 2013) para indicar as concentrações dos componentes identificados no produto líquido orgânico. A área correspondente a cada composto identificado foi expressa como uma porcentagem da área total dos picos selecionados nos cromatogramas.

Segundo Onwudili e Williams (2016), os componentes do bio-óleo podem ser classificados como alifáticos (cetonas, aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos), alquibenzenos (etilbenzeno, xilenos e vários metil benzenos), fenóis (fenol, fenóis alquilados) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) (naftaleno e naftalenos alquilados, bifenilos, fluoreno, acenafteno) e outros.

Para uma melhor avaliação da composição dos bio-óleo formados durante a SCWG do cavaco de eucalipto, os compostos foram classificados de acordo com Onwudili e Williams (2016), e “outros” foram classificados como a soma dos compostos ciclopropano, ciclopropeno e cicloheptatrieno. As Figuras 29, 30 e 31 apresentam os resultados da fase orgânica para os parâmetros avaliados. A Figura 29 os resultados da fase orgânica em diferentes temperaturas usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60min; a Figura 30 variando a quantidade de catalisador a 450 °C e 60min, e a Figura 31 em diferentes tempos de residência usando 2 g de NiFe_2O_4 e 450 °C.

A influência do tempo de residência na composição do bio-óleo também foi analisada. Esses resultados são apresentados na Figura 29, para os testes realizados usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60 min. Aumentando o tempo de residência de 30 para 60 min provocou um aumento de 15,2% de alquilbenzenos, de 4,3% de fenóis e de 12,1% de ciclopropano, ciclopropeno e cicloheptatrieno (outros), e uma redução de 41,6% de alifáticos. A quantidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) foi muito inferior com relação aos demais compostos, mas observou-se formação de HAPs a 60min.

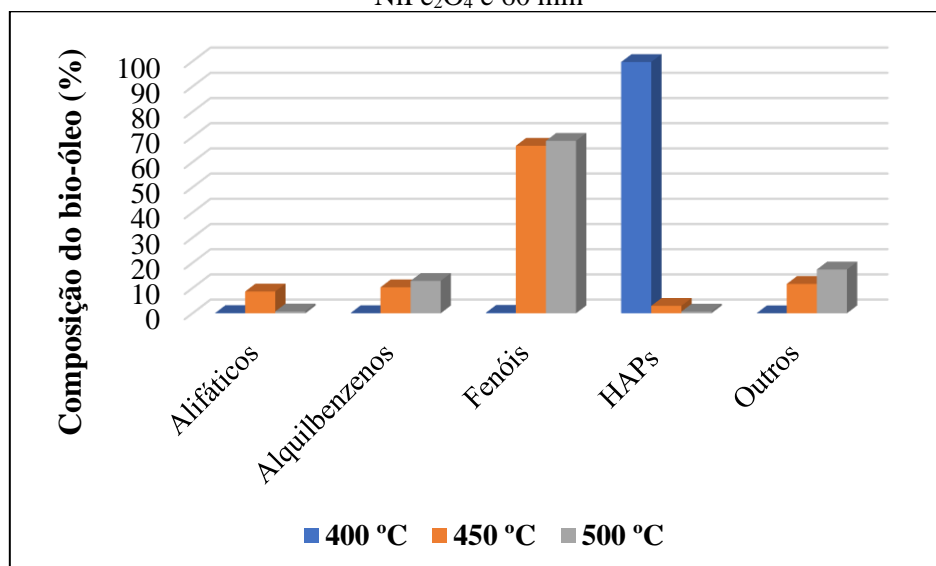
Figura 29 - Influência do tempo de residência na composição do bio-óleo a 450 °C e usando 2 g de NiFe_2O_4



A Figura 30 mostra a influência da variação de temperatura na composição da fase orgânica para os testes realizados usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60 min. A partir dos resultados pode-se perceber que a maior formação de HAPs ocorreu a 400 °C, sendo composto por 53,3% de 4,7-dimetil benzofurano e 46,4 % de n-dimetilamina- metil-indol. O aumento

da temperatura causou um crescimento dos compostos alquilbenzenos e fenóis. Aumentando a temperatura de 400 para 500 °C houve um aumento de 99,7 % dos alquilbenzenos e fenóis, e um decréscimo de 99,3% de HAPs. Com relação aos componentes classificados como “outros” (ciclopropano, ciclopropenos, cicloheptatrieno). Notou-se que comparando os resultados a 450 e 500 °C houve um aumento de 30,9%. Esses resultados indicam que o aumento da temperatura na presença da ferrita de níquel, favoreceu a decomposição dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Figura 30 – Influência da temperatura na composição do bio-óleo nos testes usando 2 g de NiFe_2O_4 e 60 min

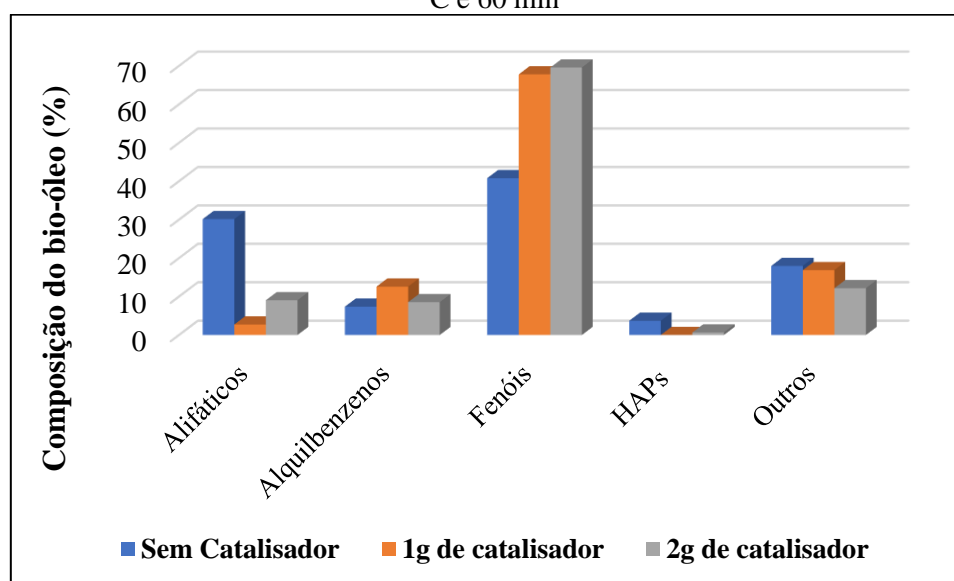


Observando a Figura 31 notou-se que, aumentando a quantidade de catalisador provocou um aumento de alquilfenóis e redução dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). Avaliando o resultado sem catalisador com o resultado usando 2 g de NiFe_2O_4 acarretou em um aumento de 41,4% de fenóis, e uma redução de 32,2% de “outros”, 82,4% dos HAPs e 70% do alifáticos. Esses resultados indicaram que o catalisador NiFe_2O_4 favoreceu a alquilação de compostos estáveis, como os fenóis, que dominavam a fração líquida orgânica, assim como a gaseificação dos compostos alifáticos.

De modo geral, os principais componentes identificados na fase orgânica do produto líquido foram os alquilfenóis como apresentados nas Figuras 29, 30 e 31. Alguns desses compostos também foram identificados como os principais produtos líquidos da

conversão hidrotérmica de biomassa (WILIAMS; ONWUIDILI, 2005; ONWUIDILI; WILIAMS, 2016; ONWUIDILI, 2016; YU et al. 2016). No entanto, não foram identificados o 5-hidrometil-furfural (5-HMF), furfural ou ácido levulínico, que são os principais compostos obtidos da decomposição da hemicelulose e celulose (JIN et al. 2015; HU et al. 2020).

Figura 31 – Influência da quantidade de catalisador na composição do bio-óleo nos testes a 450 °C e 60 min



Nas Tabelas 14, 15 e 16 são apresentados os componentes identificados, o tempo de residência, a fórmula molecular e a % da área relativa do pico. A Tabela 14 mostra os resultados em relação ao tempo de residência a 450 °C e usando 2 g de NiFe₂O₄. Os compostos fenólicos foram os principais componentes identificados, sendo o 2,4-dimetil fenol o de maior área relativa para os três tempos avaliados.

A Tabela 15 mostra que os compostos metil-dimetilamina-indol e 4,7-dimetil benzofurano foram os componentes com maior % área a 400 °C. Isto evidencia que a temperatura não foi suficiente para promover a conversão do cavaco de eucalipto em produtos líquidos de fácil gaseificação em água supercrítica, mesmo utilizando a ferrita de níquel. Já os resultados a 500 °C mostraram uma maior formação de compostos fenólicos, alquilfenóis (metil-fenol, etil-fenol, dimetil-fenol), demonstrando que o aumento da temperatura favoreceu as reações de alquilação.

De acordo com a Tabela 16, foi constatado o desaparecimento do 2-metil benzofurano e 4,7-dimetil benzofurano, o que pode ser explicado pela formação de

compostos de menor peso molecular (1,2-dimetil ciclopropano, 2,3-dimetil-2-ciclopenteno-1- um, 3-metil-2-ciclopenten-1-ona). Segundo Williams e Onwudili (2005) e Yu et al. (2016), o aumento da temperatura leva à hidrólise dos benzofuranos em hexanodionas, o que indica que este composto pode sofrer ciclização sob condições hidrotérmicas para produção de 3-metil-2-ciclopenten-1-ona.

Tabela 14 - Composição da fase orgânica em três diferentes tempos de residência usando 2 g de NiFe₂O₄ e 450 °C

Tempo de retenção (min)	Componente	Fórmula	Área relativa (%)		
			30 min	45 min	60 min
1,74	1,2-dimetil-ciclopropano	C ₅ H ₁₀	3,63	4,36	2,73
2,64	Kurchessine	C ₂₅ H ₄₄ N ₂	-	-	0,65
4,64	Tolueno	C ₇ H ₈	-	2,35	1,46
7,22	p-xileno	C ₈ H ₁₀	1,4	2,09	-
13,37	3-metil-1-ciclopentanona	C ₆ H ₈ O	3,73	-	-
15,04	3- metil-ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	-	5,15	-
15,04	2,3-dimetil-2-ciclopentanona	C ₇ H ₁₀ O	5,61	-	3,95
16,27	Etil-ciclopropano	C ₅ H ₆	7,08	7,37	6,37
17,62	2-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	6,38	7,47	6,48
18,63	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	4,56	4,16	4,51
18,69	3-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	14,09	14,61	12,44
19,75	2-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	5,25
19,91	2,4-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	10,85	18,89	16,4
20,87	2,3-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	2,79	3,3	2,87
20,95	3,5-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	5,74	5,51	-
21,02	4-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	2,57	-
21,09	3-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	9,41	5,75	5,99
21,69	3,4-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	6,1	-	5,56
22,98	2,3,6-trimetil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	-	-	2,29
23,16	Ácido 2-fenil-acético	C ₈ H ₈ O ₂	5,84	8,14	7,08
23,29	3-propil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	-	5,54	5,78
23,29	2-propil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	6,66	-	2,02
25,19	2-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	3,08
25,5	2,3,di-hidro-1H-indano	C ₉ H ₁₀ O	2,9	2,73	2,36
26,51	4,4-dietil-2,5-Octadieno	C ₁₂ H ₁₈	3,23	-	2,73

Tabela 15- Composição da fase orgânica em três diferentes temperaturas usando 2 g de NiFe₂O₄ e 60min

Tempo de retenção (min)	Componentes	Fórmula	Área relativa (%)		
			400	450	500
1,74	1,2-dimetil-ciclopropano	C ₅ H ₁₀	-	2,73	4,36
1,92	Metil-dimetilamina-indol	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	46,44	-	-
2,64	Kurchessine	C ₂₅ H ₄₄ N ₂	-	0,65	0,66
4,64	1,3,5-Cicloheptatrieno	C ₇ H ₈	-	-	3,77
4,64	Tolueno	C ₇ H ₈	0,01	1,46	2,35
6,99	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	-	-	-
7,22	o-Xileno	C ₈ H ₁₀	-	2,26	2,09
8,04	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	-	-	-
8,79	3-Furaldeído	C ₅ H ₄ O ₂	0,01	-	-
9,95	1-etil-2metil-Benzeno	C ₉ H ₁₂	-	-	-
10,43	2-metil-2-ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	0,01	-	-
11,04	1,2,3-trimetil-benzeno	C ₉ H ₁₂	-	-	2,65
12,49	Indano	C ₉ H ₁₀	-	-	1,81
13,37	3-metil-2-ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	0,01	-	-
15,03	2,3-dimetil-2-ciclopenteona	C ₇ H ₁₀ O	-	3,95	-
15,04	3-metil-ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0,02	-	2,14
16,00	1,2-dimetil-4-etinil-benzeno	C ₁₀ H ₁₂	-	-	-
16,27	Etinil-ciclopropano	C ₅ H ₆	0,03	6,37	7,37
16,72	5-metil-3-hepteno	C ₈ H ₁₄	0,01	-	-
17,62	2-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	0,02	6,48	7,47
18,55	4,7-dimetil-benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	53,31	-	-
18,63	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	0,01	4,51	4,16
18,69	3-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	0,03	12,44	14,60
19,75	2-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	8,33	-
19,91	2,4-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,03	16,40	15,89
20,87	2,3-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,01	2,87	2,32
20,95	3,5-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,01	-	12,00
21,02	4-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	2,57
21,09	3-etil-feno	C ₈ H ₁₀ O	0,02	5,99	-
21,09	1-Fenil-1-decanol	C ₁₆ H ₂₆ O	-	-	4,91
21,69	3,4-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,03	5,56	-
22,98	2,3,6-trimetil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	-	2,29	-
23,16	Ácido-alfa metoxi-2-fenil-acético	C ₉ H ₁₀ O ₃	0,02	-	-
23,16	Ácido 2-fenil-acético	C ₈ H ₈ O ₂	-	7,08	4,14
23,29	2-propil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	0,01	2,02	-
23,29	3-propil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	-	5,78	5,54
25,50	2,3,di-hidro-1H-indano	C ₉ H ₁₀ O	-	2,36	0,73
26,51	4,4-dietil-2,5-octadieno	C ₁₂ H ₁₈	-	2,73	-

Tabela 16- Composição química da fase líquida orgânica a 450 °C e 60min

Tempo de retenção (min)	Componente	Fórmula	Área relativa (%)		
			Sem NiFe ₂ O ₄	1 g de NiFe ₂ O ₄	2 g de NiFe ₂ O ₄
1,74	1,2-dimetil-ciclopropano,	C ₅ H ₁₀	8,22	4,36	2,73
2,64	Kurchessine	C ₂₅ H ₄₄ N ₂	-	-	0,65
4,64	Tolueno	C ₇ H ₈	2,83	2,35	1,46
7,22	o-xileno	C ₈ H ₁₀	2,86	2,09	-
8,78	3-Furaldeido	C ₅ H ₄ O ₂	9,44	-	-
13,37	3-metil-2-ciclopenteona	C ₆ H ₈ O	3,61	-	-
15,04	3-metil-ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	-	5,15	-
15,04	2,3-dimetil-2-ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	5,26	-	3,95
15,49	2-metil-benzofurano	C ₁₀ H ₈ O ₃	1,81	-	-
16,27	Etinil-ciclopropano	C ₅ H ₆	5,52	7,37	6,37
17,62	2-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	6,93	7,47	6,48
18,55	4,7-dimetil-benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	4,36	-	-
18,63	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	2,61	4,16	4,51
18,69	3-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	8,56	14,61	12,44
19,75	2-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	8,33
19,91	2,4-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	10,69	18,89	16,40
20,87	2,3-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	3,30	2,87
20,95	3,5-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	2,40	5,51	-
21,02	4-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	2,57	-
21,09	3-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	5,75	5,99
21,69	3,4-dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	5,56
22,98	2,3,6-trimetil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	-	-	2,29
23,16	Ácido-2fenil-acético	C ₈ H ₈ O ₂	2,78	8,14	7,08
23,29	3-propil-fenol	C ₉ H ₁₁ O	-	5,54	5,78
23,29	2-propil-fenol	C ₉ H ₁₂ O	-	-	2,02
25,50	2,3,di-hidro-1H-indeno	C ₉ H ₁₀ O	-	2,73	2,36
26,51	4,4-dietil-2,5-octadieno	C ₁₂ H ₁₈	-	-	2,73

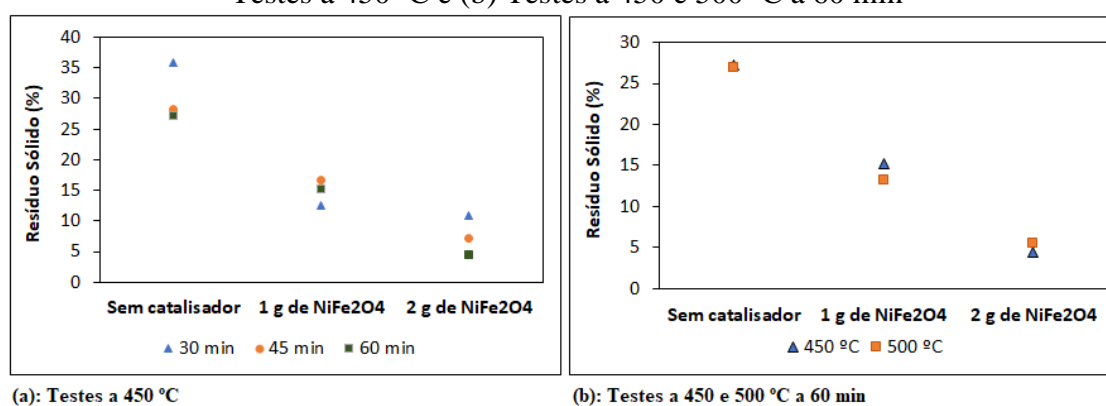
5.2.3 Análise do resíduo sólido

O resíduo sólido consiste principalmente de catalisador, coque e biomassa não convertida. A Figura 32 apresenta os resultados dos efeitos do catalisador e da temperatura na formação de resíduo sólido. A Figura 32 (a) mostra o efeito do catalisador e do tempo de residência na formação de resíduo sólido a 450 °C e a Figura 32 (b) a quantidade de resíduo formado a 450 e 500 °C, usando 2 g de NiFe₂O₄ e 60min.

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram que a quantidade de catalisador teve uma maior influência na redução da quantidade de resíduo sólido formado quando

comparado com a influência da temperatura ou do tempo de residência. Resultado de acordo com o esperado, já que a análise de Pareto indicou que o catalisador é a variável independente mais importante para os resultados. Pode-se observar na Figura 32 (b) que a influência da temperatura foi praticamente insignificante quando comparada com os resultados obtidos na Figura 32 (a). A menor formação de resíduo sólido indica que as condições operacionais favoreceram a conversão dos produtos líquidos intermediários em gases.

Figura 32- Influência do catalisador NiFe_2O_4 e temperatura na % de resíduo sólido: (a) Testes a 450 °C e (b) Testes a 450 e 500 °C a 60 min

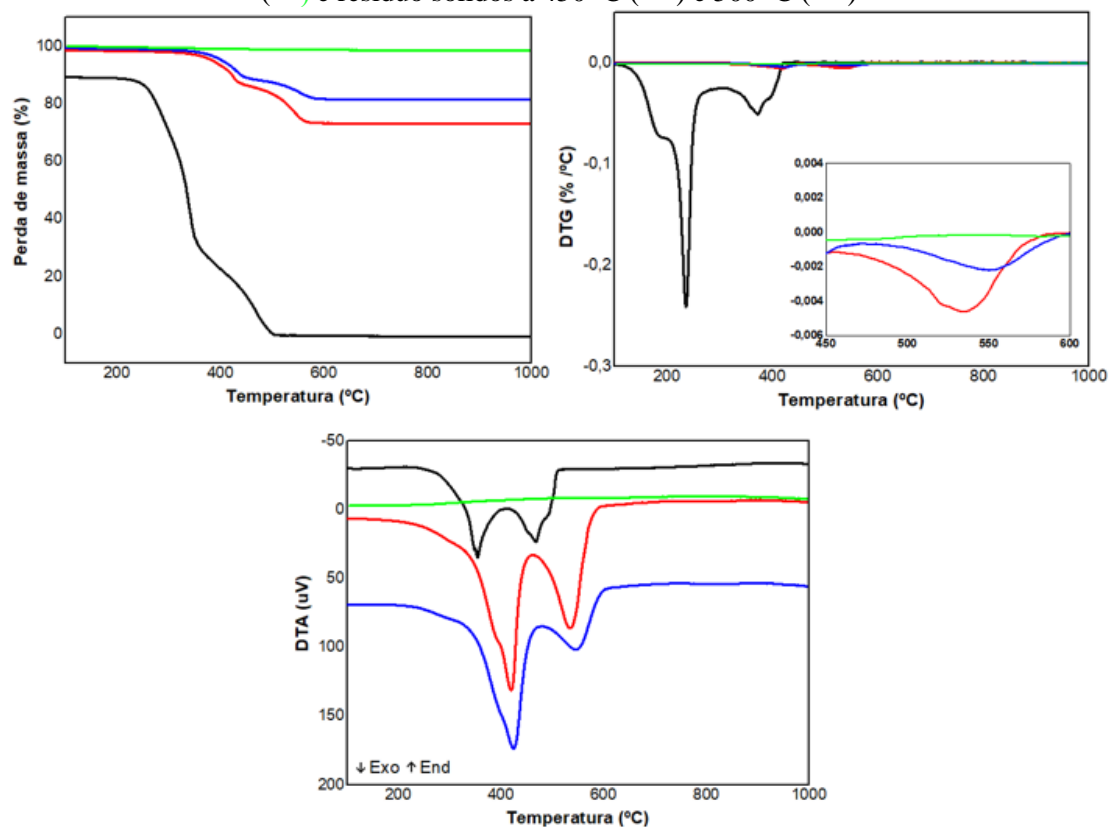


A formação de coque por polimerização de produtos, como compostos fenólicos, na superfície do catalisador, é causa mais comum de desativação do catalisador. Portanto, a formação de coque foi investigada e a análise termogravimétrica dos resíduos a 450 e 500 °C são mostradas na Figura 33. As curvas de TG, DTG e DTA dos resíduos sólidos do teste 12 (450 °C, 2 g de NiFe_2O_4) e teste 15 (500 °C, 2 g de NiFe_2O_4) são apresentados e, para comparação, as curvas do catalisador novo e do cavaco de eucalipto também são mostradas na Figura 33. Foi observado duas perdas de peso a temperaturas inferiores a 500 °C para o cavaco, enquanto não houve nenhuma perda de massa significativa foi observada para a ferrita de níquel.

A quantidade de coque depositado foi calculada a partir da curva TG dos catalisadores pós-testes e variou de 0,03 g (a 450 °C, teste 12) a 0,02 g (a 500 °C, teste 15), correspondente à perda de massa entre 450-600 °C da curva de DTG apresentado na Figura 33 (b). A análise de TG (Figura 33 (a)) dessas amostras indicou, respectivamente, perdas totais de massa de cerca de 26,8% e 11,4%, relacionadas à combustão de biomassa residual. As curvas de DTG dos dois catalisadores pós-teste (Figura 33 (b)) mostram que

as perdas máximas ocorreram a aproximadamente a 420 e 550 °C. As curvas de DTA indicam que são eventos exotérmicos (Figura 33 (c)), uma vez que correspondem à combustão de biomassa residual e coque, respectivamente.

Figura 33 - Curvas de TG (a), DTG (b) e DTA (c) do cavaco de eucalipto (—), catalisador novo (—) e resíduo sólidos a 450 °C (—) e 500 °C (—)



Os resultados da análise de EDX dos resíduos sólido obtidos a 450 e 500 °C estão apresentados na Tabela 17. Os resultados revelam que os principais elementos identificados são os mesmos para o catalisador novo, Ni (cerca de 35%) e Fe (cerca de 63%), e a razão molar de Ni:Fe (4:7) foi a mesma obtida para o catalisador novo, indicando que o catalisador apresentou boa estabilidade térmica.

Tabela 17- Resultados de EDX do resíduo sólido

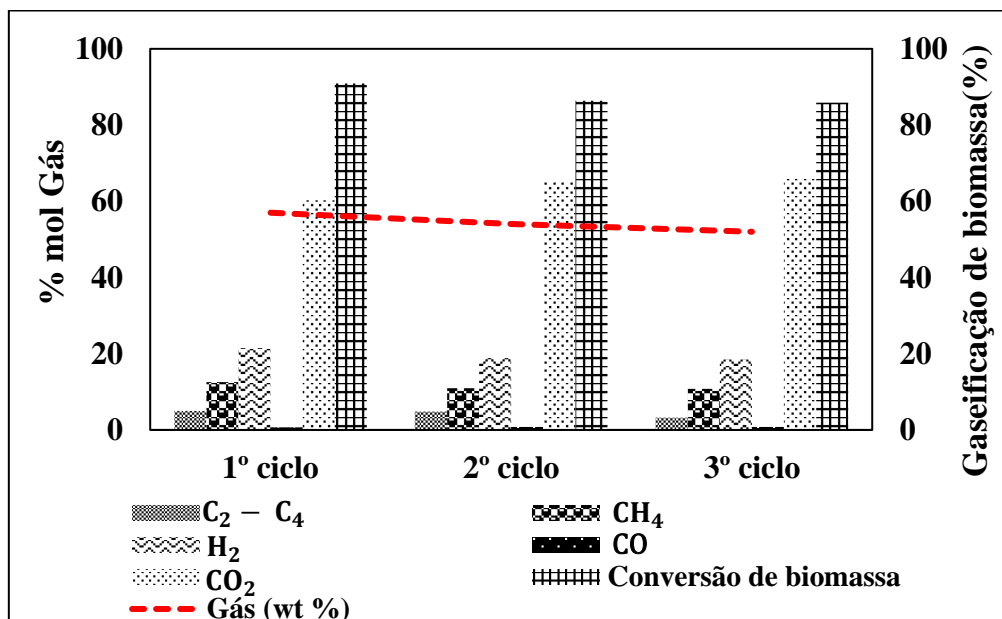
Elementos	Catalisador Novo	450 °C		500 °C	
		1 g de NiFe ₂ O ₄	2 g de NiFe ₂ O ₄	1 g de NiFe ₂ O ₄	2 g de NiFe ₂ O ₄
		(%)			
Ni	36,407	35,812	35,521	35,433	35,896
Fe	63,085	63,374	63,888	63,586	63,744

5.2.4. Reciclo e caracterização do catalisador NiFe₂O₄ recuperado

Para avaliar a reciclabilidade da ferrita de níquel sintetizada, foram realizados novos experimentos nas condições de 450 °C, 60min e 2 g de NiFe₂O₄, a condição mais favorável à produção de hidrogênio, recuperando e reciclando o catalisador 2 vezes. Após cada reação, o catalisador foi recuperado por filtração a vácuo, seguido de secagem em estufa a 105 °C por 2 h. Em seguida, com o objetivo de retirar os materiais orgânicos presentes na estrutura mesoporosa da ferrita de níquel, o catalisador foi submetido à calcinação a 500 °C por 2 h, em fluxo de ar, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Cada amostra foi submetida a análises de DRX, para verificar se houve alteração no espinélio das amostras e análise de FTIR, a fim de identificar os grupos funcionais presentes no catalisador recuperado da SCWG do cavaco de eucalipto. As análises foram realizadas seguindo a mesma metodologia mencionada no Capítulo 4, seções 4.2.1 e 4.2.6.

Pode ser observado na Figura 34 que os resultados do 1º ciclo foram equivalentes aos resultados anteriores obtidos nas mesmas condições (Teste 12 na Tabela 11). No entanto, após o primeiro ciclo, o catalisador utilizado nas reciclagens possuía uma massa 5% inferior a utilizada anteriormente. Comparando os resultados do 1º ciclo com os do 3º ciclo, após duas recuperações, foram observadas reduções de 5,6 % na conversão de biomassa e 13,6% na porcentagem molar de H₂. Isto indicou uma redução da atividade catalítica da NiFe₂O₄ nas reações de formação de hidrogênio durante os ciclos de regeneração. No entanto, a perda de atividade não foi drástica, e pode ter sido devido a alterações nos sítios ativos do catalisador durante o procedimento de regeneração.

Os resultados apresentados na Figura 34 mostram que a conversão de biomassa, a gaseificação de biomassa e a composição dos produtos gasosos mudam com o uso repetido dos catalisadores após cada ciclo de regeneração. Após o segundo reuso do NiFe₂O₄, houve uma redução de 9,5% da porcentagem molar de H₂ e 15,4% da porcentagem molar de CH₄, e um aumento de 7,7% da porcentagem molar de CO₂. Isso pode ter ocorrido devido à redução da atividade catalítica do catalisador.

Figura 34 - Influência do NiFe_2O_4 reutilizado na gaseificação do cavaco de eucalipto

A Figura 35 mostra que os picos de difração correspondentes às principais fases do catalisador não sofreram alteração após o uso. Mas os picos de espinélio de NiFe_2O_4 permaneceram intensos, indicando que o grau de cristalização do catalisador ainda aumentava após o SCWG e o procedimento de regeneração. Esse resultado está em concordância com a análise semi-quantitativa da composição do catalisador, como pode ser visto na Tabela 18.

A Tabela 18 também mostra que houve a diminuição das fases cristalina de NiO e Fe_2O_3 , sugerindo que o NiFe_2O_4 continuou sendo formado a partir dos óxidos de ferro e níquel, durante a calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ realizada para remoção do coque. Além disso, também foi observado que o tamanho de cristalito de NiFe_2O_4 aumentou progressivamente após cada uso, o que indica que a desativação do catalisador ocorreu por sinterização (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015), indicando que o catalisador perdeu os sítios ativos através do crescimento de cristalitos. Segundo Argyle; Bartholomew (2015), a desativação do catalisador por sinterização pode favorecer a produção de CO_2 e H_2O a partir da decomposição dos macroconstituintes da biomassa. Mas a alta produção de CO_2 também pode ser devido a gaseificação do carbono adsorvido pelo O_2 em CO_2 .

A maior presença dos óxidos de níquel e de ferro pode ser devido a oxidação dos metais dispersa na superfície da ferrita de níquel. Como antes da etapa de reciclo é feita

a calcinação e só após esta etapa que o catalisador é caracterizado, se existir fase metálica dispersa superficialmente no catalisador, durante a etapa de calcinação em atmosfera oxidante, os metais serão oxidados novamente.

Figura 35- Padrões de DRX para o catalisador NiFe_2O_4 novo e após reuso

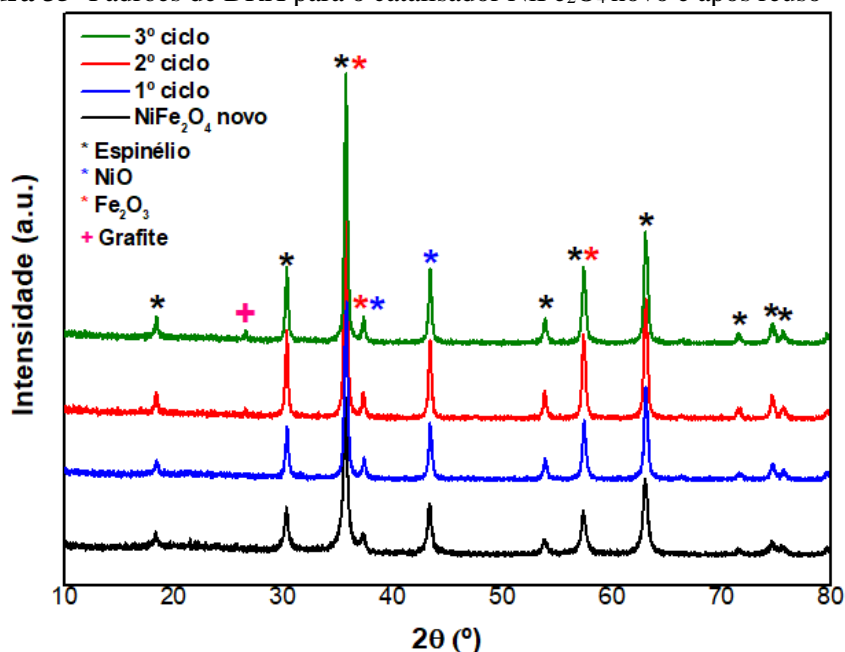


Tabela 18– Análise semi-quantitativa da composição do NiFe_2O_4 * e tamanho de cristal do NiFe_2O_4 novo e após reuso

Fases	Amostra			
	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4
	Novo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
NiFe_2O_4	38,6	45,5	48,5	51,0
NiO	33,7	32,7	32,3	30,0
Fe_2O_3	27,7	21,8	19,2	19,0
NiFe_2O_4				
tamanho do cristalito (nm)	18	23	26	28

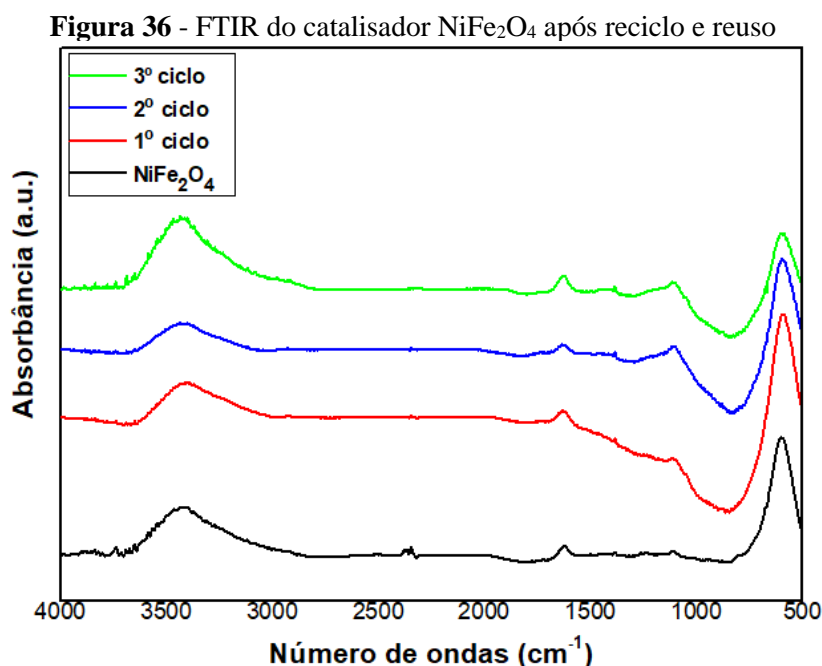
*Using X'Pert HighScore™.

O pico de difração correspondente a grafite ($2\theta = 26,7^\circ$) (LU et al, 2014), mesmo com pouca intensidade, foi detectado nos padrões de DRX após a 3ª utilização do catalisador. A formação de coque na superfície do catalisador NiFe_2O_4 explica a redução da gaseificação de biomassa. Portanto, a desativação do catalisador de NiFe_2O_4 ocorreu

devido à formação de coque e pelo aumento progressivo do tamanho de cristalito do catalisador, como pode ser visto nos resultados da DRX na Figura 35.

A Figura 36 apresenta os espectros do NiFe_2O_4 novo e após serem recuperados. Foram observadas pequenas bandas até se chegar em torno de 3500 cm^{-1} , que normalmente são atribuídas à água (ALVES et al. 2013). Os espectros do NiFe_2O_4 indicaram que as bandas correspondentes aos estiramentos Fe-O e O-Fe-O presentes na estrutura do catalisador novo não foi afetada pelas condições de reação a que a ferrita de níquel foi submetida.

A recuperação do catalisador foi realizada sem utilizar solventes para a extração de materiais orgânicos absorvidos no NiFe_2O_4 . Por este motivo, bandas características de OH e C-O foram observadas na análise de FTIR. As bandas em torno de 3500 cm^{-1} (ALVES et al, 2013) foram mais intensas para os espectros do 2º e 3º uso, sugerindo a presença de água. A banda correspondente ao estiramento de C-O (entre 1100 e 1350 cm^{-1}) (WILLIAMS; ONWUIDILI, 2006; ALVES et al. 2013) foi observada a partir dos espectros do 1 e 2º uso do catalisador, o que sugerem a presença de álcoois secundários e terciários, e também fenóis. Como o catalisador não passou por nenhum processo de purificação após o seu uso na SCWG, é coerente identificar bandas corresponde a compostos fenólicos, já que foi um dos principais componentes identificados durante a caracterização do bio-óleo.



5.3 CONCLUSÕES

A gaseificação supercrítica do cavaco de eucalipto foi realizada com e sem a presença do catalisador NiFe_2O_4 (0 g, 1 g, 2 g) a 400, 450 e 500 °C, e tempo de residência de 30, 45 e 60 min. A condição que proporcionou a maior fração molar de hidrogênio, porcentagem molar de 23 %, foi a do teste (teste 12) a 450 °C, com 2 g de NiFe_2O_4 e tempo de residência de 60 min. A conversão catalítica atingiu 95%, enquanto 73% de conversão foi obtida na reação sem catalisador. A gaseificação máxima do cavaco de eucalipto foi de 65,94% a 500 °C e 60 min na presença de 2 g de NiFe_2O_4 (teste 15). A porcentagem molar de H_2 teve um aumento de 45% quando comparado ao teste não catalítico a 450 °C, mostrando a boa atividade catalítica do catalisador NiFe_2O_4 na reação de deslocamento gás d'água e na reforma a vapor, como evidenciado pela maior formação de H_2 e CO_2 . O catalisador foi eficaz para promover a descarboxilação da biomassa e dos produtos líquidos intermediários produzindo hidrocarbonetos, CO_2 e bio-óleo com uma composição rica em derivados de fenol. A porcentagem molar de H_2 sofreu uma redução de 13,6 % após o 2º ciclo de reação. Os resultados da DRX demonstraram deposição de coque após o 3º ciclo de reação e um aumento progressivo do tamanho de cristalito do catalisador NiFe_2O_4 , indicando a causa da desativação do NiFe_2O_4 . No entanto, uma conversão mínima de biomassa de 85,90% foi obtida após o terceiro ciclo de reação, demonstrando uma boa estabilidade do catalisador.

CAPÍTULO 6.

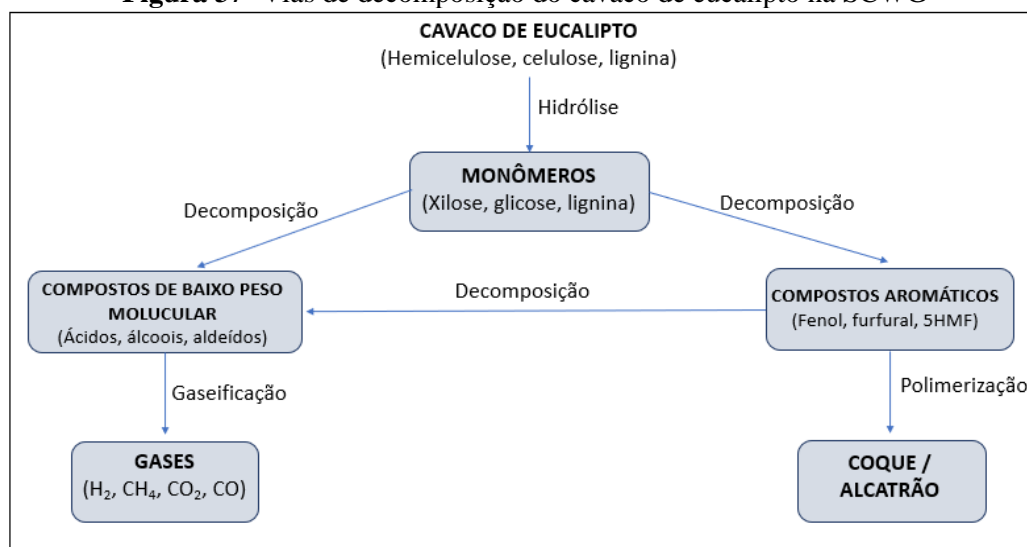
MODELO CINÉTICO DE APROXIMAÇÃO

6.1 METODOLOGIA

Celulose, hemicelulose, lignina, proteínas e lipídios são componentes primários da biomassa e, portanto, a gaseificação de biomassa em água supercrítica é uma série de reações desses componentes. Assim, é importante ter um entendimento detalhado sobre o comportamento químico e cinético dos principais compostos da biomassa. São poucos os trabalhos que consideraram as reações de cada componente da biomassa durante o processo de gaseificação em água supercrítica. Para preencher essa lacuna, a presente tese propôs um modelo matemático com enfoque no mecanismo cinético da gaseificação do cavaco de eucalipto, considerando os três macroconstituintes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), mas por se tratar de uma análise preliminar, o modelo proposto não considerou a presença de catalisador.

O modelo considerou a hipótese de que a biomassa é inicialmente hidrolisada, etapa na qual ocorre a formação dos monômeros (xilose, glicose e lignina). Esses monômeros podem ser decompostos em compostos de baixo peso molecular (álcoois, ácidos, aldeídos) e em compostos aromáticos (fenol, furfural, 5-HMF). Os compostos de baixo peso molecular são gaseificados formando gases, e os compostos aromáticos podem se decompor formando compostos de menor peso molecular ou se polimerizar, formando alcatrão e coque (Figura 37).

Para a elaboração do modelo levaram-se em consideração principalmente os resultados obtidos na caracterização do bio-óleo, como foi apresentado e discutido na seção 5.2.2, Análise da fase líquida. Com base nos componentes identificados, observou-se uma grande formação de alquilfenóis nos resultados da análise de GC-MS. De acordo com esses resultados foi possível considerar o fenol como um dos principais produtos intermediários formados durante a SCWG do cavaco de eucalipto.

Figura 37- Vias de decomposição do cavaco de eucalipto na SCWG

Para o cálculo das constantes de velocidade, de modo de simplificar e facilitar os cálculos, foi considerado que a SCWG do cavaco de eucalipto ocorre na ausência de catalisador, que todas as reações são de primeira ordem com relação à concentração de cada uma das espécies, além de reator em batelada, isotérmico e de volume constante. As únicas reações consideradas reversíveis foram as reações de metanação e deslocamento gás d'água. Os valores numéricos das constantes de velocidade das reações foram determinados ajustando-se os modelos aos dados experimentais da SCWG do cavaco de eucalipto.

Neste trabalho foi proposto um modelo cinético simplificado da gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica sem a presença de catalisador, com o objetivo de realizar um análise preliminar da influência de cada monômero, individualmente, na composição dos produtos gasosos formados e os parâmetros cinéticos (constantes de equilíbrio, energia de ativação e o fator de Arrhenius) das reações envolvidas.

Quando a biomassa se encontra na água em condições supercríticas ocorre a solvatação dos macroconstituintes da biomassa (hemicelulose, celulose, lignina). Esse fenômeno ocorre simultaneamente com a reação de hidrólise formando oligômeros (RESENDE; SAVAGE, 2010). Segundo Bobleter (1994) mais de 90% da lignina foi decomposta a 365 °C. Com base no resultado de Bobleter (1994) e nos resultados da análise de TG do cavaco de eucalipto (Capítulo 3, seção 3.2.5), que mostraram que a faixa de decomposição da celulose, hemicelulose e lignina ocorreu entre 200-400 °C, considerou-se que a hidrólise do cavaco leva diretamente à formação dos monômeros.

O modelo avalia individualmente cada monômero do cavaco. O monômero da celulose foi a glicose, o da hemicelulose foi a xilose e o da lignina foi baseado na composição elementar de lignina organossolve ($C_{10}H_{12}O_4$). Pelo fato de a lignina ser composta por três diferentes monômeros (álcool paracumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico), para não precisar trabalhar com três reações diferentes, optou-se por trabalhar com a fórmula mínima da lignina, referente à lignina organossolve. (RESENDE; SAVAGE, 2010).

Para elaboração do modelo foram realizadas as seguintes considerações:

- a) O cavaco de eucalipto é composto somente por carbono, hidrogênio e oxigênio;
- b) O cavaco é composto somente por hemicelulose (21%), celulose (49 %) e lignina (30 %);
- c) As concentrações iniciais dos intermediários foram determinadas a partir da porcentagem dos monômeros do cavaco;
- d) Como a lignina apresenta na sua composição três diferentes alquil-fenóis, para os cálculos considerou-se o monômero de lignina sendo o de fórmula mínima de $C_{10}H_{12}O_4$, referente a lignina organossolve;
- e) Concentração de 10 % em peso do cavaco de eucalipto;
- f) Densidade da água de 5,02 mol/L (NIST, 2019);
- g) Alcatrões não são modelados;
- h) Somente as reações de metanação e deslocamento gás d'água são reversíveis;
- i) Devido às condições de temperatura estudadas, não foi considerada a reação de Boudouard;
- j) O intermediário é consumido durante a reação de formação do resíduo sólido;
- k) O produto intermediário foi o fenol (Int);
- l) Energia de ativação foi calculada pela equação de Arrhenius;
- m) Os resultados obtidos nos testes experimentais foram utilizados como dados de entrada.

6.1.1 Mecanismos cinéticos

Para o desenvolvimento do modelo primeiramente foram estabelecidas as reações químicas para as etapas da gaseificação. A primeira etapa prevista foi a de hidrólise, que ocorre de maneira rápida. O modelo supôs que a etapa de hidrólise gera somente

monômeros. A segunda etapa compreende a formação do intermediário fenol a partir dos monômeros. A terceira e quarta etapas representam a reforma a vapor do intermediário, e as seguintes etapas englobam a decomposição do intermediário nos produtos principais da gaseificação: CO, CO₂, CH₄, H₂ e carvão.

Neste modelo, assumiu-se que a biomassa é composta por C, H e O. Desta forma, considerou-se que a fórmula química que representa a biomassa é $C_xH_yO_z$. A fórmula química de qualquer tipo de biomassa pode ser determinada a partir da análise elementar. Os índices da fórmula química $C_xH_yO_z$ foram obtidos de acordo com as equações:

$$C = \frac{C\%}{MaC} \quad (35)$$

$$H = \frac{H\%}{MaH} \quad (36)$$

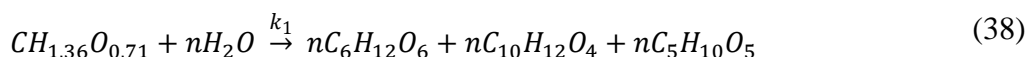
$$O = \frac{O\%}{MaO} \quad (37)$$

onde $C\%$, $H\%$, $O\%$ correspondem à composição centesimal elementar da biomassa; MaC , MaH , MaO são as massas atômicas de cada elemento.

De acordo com os resultados da análise elementar do cavaco de eucalipto apresentados na Tabela 5 (Capítulo 3, seção 3.2.2), considerando um único átomo de carbono, forem feitos os cálculos usando as equações 35, 36 e 37, obtendo como fórmula química mínima do cavaco de eucalipto: $CH_{1,36}O_{0,71}$.

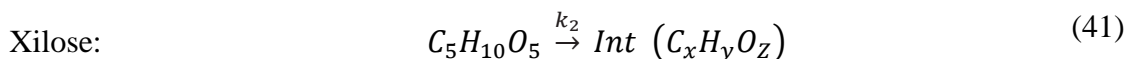
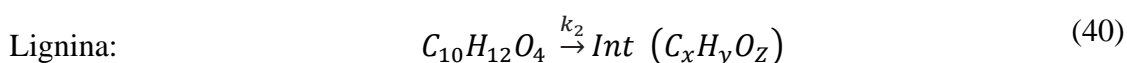
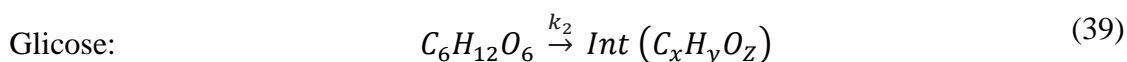
As reações consideradas no modelo foram baseadas em reações propostas na literatura (RESENDE; SAVAGE, 2010; CASTELO; FRIORI, 2012; HUELSMAN; SAVAGE, 2013; JIN et al. 2015; LIU et al. 2016). As reações concentram-se em reações envolvendo compostos gasosos e define um composto intermediário, o fenol, para simplificar as reações que envolvem todos os compostos intermediários formados. As principais reações desta etapa são representadas a seguir pelas equações (38) a (48).

1. Hidrólise do cavaco de eucalipto (k_1)



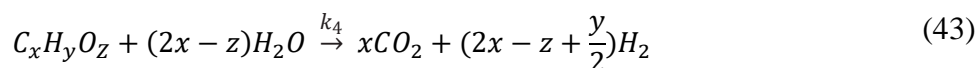
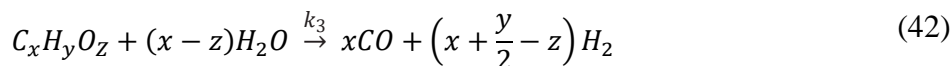
2. Formação do Intermediário a partir de cada monômero (k₂)

Os monômeros formados podem sofrer várias reações de decomposição que levam à formação de diversos produtos intermediários. No entanto, no modelo proposto, devido à grande formação de alquifenóis no bio-óleo (Capítulo 5, seção 5.2.2) e também por simplicidade, considerou-se somente o composto fenol como produto intermediário, como mostrar nas equações a seguir:



3. Reação de Reforma a vapor (k₃ e k₄)

A reforma a vapor é uma das etapas do processo de gaseificação, é uma das reações de formação de gases a partir dos compostos orgânicos. Considerou-se a reação de reforma a vapor incompleta (Equação 42) e completa (Equação 43) do produto intermediário fenol.



4. Reações de decomposição do intermediário (k₅-k₈)

Os resultados experimentais apresentados no capítulo 5, seção 5.2.1, sugerem que, além das reações de reforma a vapor e deslocamento gás d'água, a decomposição do cavaco de eucalipto também favoreceu a formação de gases. Por isso, também foi considerada a formação dos produtos gasosos a partir da decomposição direta do intermediário (Equações 44 a 47).





5. Formação do coque (k₉)

A polimerização dos compostos aromáticos acarreta a formação de coque. Por isso, também foi considerada a reação de formação de coque a partir do intermediário fenol (Equação 48).



6. Reação de deslocamento gás d'água (reação de shift) (k₁₀)

Além da reforma a vapor, a reação de deslocamento gás d'água é uma das principais vias de formação de hidrogênio. A reação de deslocamento gás d'água foi uma das reações reversíveis, como mostra na equação a seguir:



7. Reação de metanação do CO (k₁₁)

A reação de metanação é a principal via de formação de metano. Também foi uma das reações reversíveis, representada pela equação abaixo:



Cada monômero é avaliado individualmente. Por isso, as equações 38 a 50 são avaliadas uma por vez, de acordo com o monômero. Ou seja, primeiro o modelo avalia a glicose, obtendo as 11 constantes de velocidade para glicose; posteriormente, a lignina é avaliada e as 11 constantes de velocidade para esse monômero são calculadas; e, por fim, analisando-se a xilose, obtêm-se as 11 constantes de velocidade para esse monômero.

6.1.2 Balanço de massa

Como foi considerado que o sistema era homogêneo, isotérmico e com volume constante, a cinética dependeu somente das concentrações dos reagentes. Para reações de primeira ordem, a lei de velocidade foi assumida como:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (51)$$

onde [A] e [B] são as concentrações dos reagentes (mol/L), k é a constante de velocidade específica (L/(mol.min) ou min⁻¹), t é o tempo de reação (min).

De acordo com as reações consideradas nas Equações (38) a (50) e com a equação da lei de velocidade (Equação 51), realizou-se o balanço molar para cada uma das espécies:

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = xk_3C_{Int}C_{H_2O} + k_5C_{Int} - k_{10f}C_{CO}C_{H_2O} + k_{10r}C_{CO_2}C_{H_2} - k_{11f}C_{CO}C_{H_2} + k_{11r}C_{CH_4}C_{H_2O} \quad (52)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = xk_4C_{Int}C_{H_2O} + k_6C_{Int} + k_{10f}C_{CO}C_{H_2O} - k_{10r}C_{CO_2}C_{H_2} \quad (53)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_8C_{Int} + k_{11f}C_{CO}C_{H_2} - k_{11r}C_{CH_4}C_{H_2O} \quad (54)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = (x + y/2 - z)k_3C_{Int}C_{H_2O} + (2x - z + y/2)k_4C_{Int}C_{H_2O} + k_7C_{Int} + k_{10f}C_{CO}C_{H_2O} - k_{10r}C_{CO_2}C_{H_2} - 3k_{11f}C_{CO}C_{H_2} + 3k_{11r}C_{CH_4}C_{H_2O} \quad (55)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = -k_1C_{cav}C_{H_2O} - (x - z)k_3C_{Int}C_{H_2O} - (2x - z)k_4C_{Int}C_{H_2O} - k_{10f}C_{CO}C_{H_2O} + k_{10r}C_{CO_2}C_{H_2} + k_{11f}C_{CO}C_{H_2} - k_{11r}C_{CH_4}C_{H_2O} \quad (56)$$

$$\frac{dC_{Int}}{dt} = k_2C_m - k_3C_{Int}C_{H_2O} - k_4C_{Int}C_{H_2O} - k_9C_{Int} \quad (57)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = k_1C_{cav}C_{H_2O} - k_2C_m \quad (58)$$

$$\frac{dC_{cav}}{dt} = -k_1 C_{cav} C_{H_2O} \quad (59)$$

$$\frac{dC_{cq}}{dt} = xk_9 C_{Int} \quad (60)$$

onde x , y e z são, respectivamente, os índices referentes ao C , H e O do produto intermediário ($Int = C_x H_y O_z = C_6 H_6 O$); C_{cav} é a concentração de cavaco de eucalipto; C_m é a concentração de monômero e C_{cq} é a concentração de coque. A concentração inicial do produto intermediário vai depender da composição do cavaco de eucalipto. Considerou-se que a concentração inicial do produto intermediário (C_{Int}) é igual a concentração inicial do monômero analisado, sendo a concentração inicial de cada monômero igual a concentração dos seus respectivos macroconstituintes (hemicelulose, celulose e lignina). Vale ressaltar que é o modelo considerado apenas um tipo de monômeros por vez, dentre os três avaliados (glicose, lignina, xylose).

6.1.3 Cálculo das constantes de equilíbrio e energia de ativação

As constantes de equilíbrio para as reações de metanação e deslocamento gás d'água foram obtidas a partir das equações proposta por Zainal et al. (2001), em função apenas da temperatura. A constante de equilíbrio da reação de deslocamento gás d'água K_{10} é dada por:

$$\ln K_{10} = \frac{5870,53}{T} + 1,86 \ln T + 2,7 \cdot 10^{-4} T + \frac{58200}{T^2} + 18,007 \quad (61)$$

A constante de equilíbrio da reação de metanação K_{11} é dada por:

$$\ln K_{11} = \frac{7082,848}{T} + (-6,567) \ln T + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} T + \left(\frac{-2,164 \cdot 10^{-6}}{6} \right) T^2 + \frac{0,701 \cdot 10^{-5}}{2T^2} + 32,541 \quad (62)$$

As constantes para as reações reversas (K_{10r} e K_{11r}) foram relacionadas às constantes das reações de formação (K_{10f} e K_{11f}) a partir da constante de equilíbrio K :

$$k_r = \frac{k_f}{K} \quad (63)$$

O modelo composto pelas equações 52 a 60 tem 11 parâmetros que precisam ser estimados. Para tanto, foram usadas as concentrações dos gases medidas experimentalmente no Capítulo 5, seção 5.2.1. O problema de estimação de parâmetros se traduz em um problema de otimização, definido por:

$$\min_{\mathbf{c}_{\text{calc}}} \Phi = \sum_{j=1}^{NT} \sum_{i=1}^{NC} (\mathbf{c}_{\text{exp}, ij} - \mathbf{c}_{\text{calc}, ij})^2 \quad (64)$$

s.a.:

$$k \geq 0$$

onde \mathbf{C} representa o vetor de concentrações, os subscritos *calc* e *exp* representam os valores calculadas pelo modelo e os valores experimentais, respectivamente, NC é o número de componentes envolvidos na análise e NT representa o número de tempos em que estas concentrações foram analisadas.

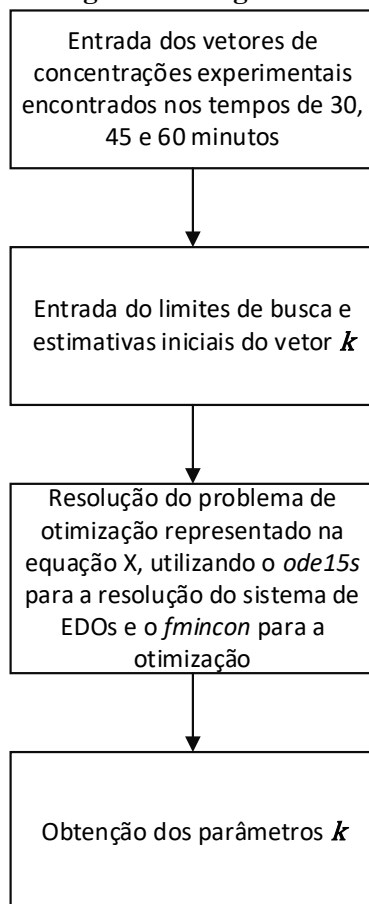
As concentrações dos gases e os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando o *MATLAB 7.12*. As concentrações foram calculadas através da resolução de um sistema de EDOs no Matlab utilizando a função nativa *ode15s*, capaz de solucionar o problema *stiff* (quando a curva sobe abruptamente e depois estaciona). O problema de otimização, por sua vez, foi resolvido através do *fmincon*. Os resultados do *ode15s* foram interpolados para os tempos em que foram medidos os dados experimentais. A Figura 38 apresenta o fluxograma do algoritmo computacional para obtenção dos parâmetros estimados k , para cada uma das temperaturas avaliadas (450 e 500 °C). O código desenvolvido em Matlab para solução do modelo proposto encontra-se no Apêndice H.

O modelo estima as constantes de velocidade e, a partir das constantes de velocidade obtidas para as temperaturas avaliadas (450 e 500 °C), é possível obter a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A). Após a estimação das constantes cinéticas para cada uma das duas temperaturas, a energia de ativação e o fator pré-exponencial são calculados por regressão linear, de acordo com a equação de Arrhenius:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (65)$$

onde k é a constante de velocidade específica (L/mol.min⁻¹), A é a constante pré-exponencial, Ea é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K), e T é a temperatura em K.

Figura 38 – Fluxograma do algoritmo computacional



As estimativas iniciais das constantes de velocidade para cada reação foram obtidas a partir da literatura. Devido à falta de dados das constantes de velocidade da xilose, glicose e lignina para SCWG do cavaco, os dados utilizados para as estimativas iniciais das constantes de velocidade foram de acordo com os resultados obtidos por Guan, Wei e Savage (2012). Esses autores propuseram um modelo cinético que descreve a formação dos produtos gasosos da gaseificação de algas em água supercrítica. O modelo proposto por Guan, Wei e Savage (2012) não considera a etapa de hidrólise da biomassa para formação dos monômeros, mas sim a conversão da alga diretamente no produto

intermediário. No entanto, por ser um modelo que considera uma biomassa real e por também trabalhar com as temperaturas de 450 e 500 °C, optou-se por utilizar os dados obtidos por Guan, Wei e Savage (2012) como estimativas iniciais das constantes de velocidade.

As estimativas iniciais utilizadas para as constantes de velocidade (k) estão apresentadas no Apêndice J. Esses foram os valores que proporcionaram melhores resultados com relação aos cálculos dos parâmetros cinéticos. As estimativas iniciais dos parâmetros a 450 e 500 °C foram praticamente os mesmos para xilose, glicose e lignina.

Os dados experimentais utilizados para validação do modelo foram os resultados experimentais obtidos a 450 e 500 °C sem a ferrita de níquel e estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Dados experimentais usados na modelagem.

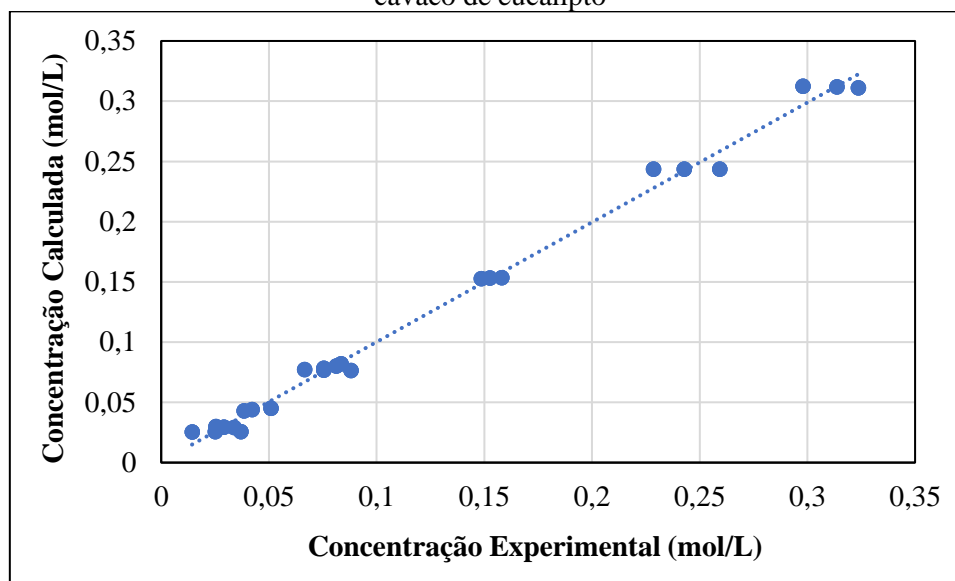
Componente (mol/L)	450 °C			500 °C		
	30 min	45 min	60 min	30 min	45 min	60 min
CO	0,0339	0,0291	0,0253	0,0370	0,0251	0,0143
CO ₂	0,2592	0,2427	0,2285	0,3236	0,3136	0,2979
CH ₄	0,0665	0,0755	0,0881	0,1581	0,1526	0,1485
H ₂	0,0384	0,0422	0,0509	0,0754	0,0813	0,0835

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.2.1 Validação do modelo

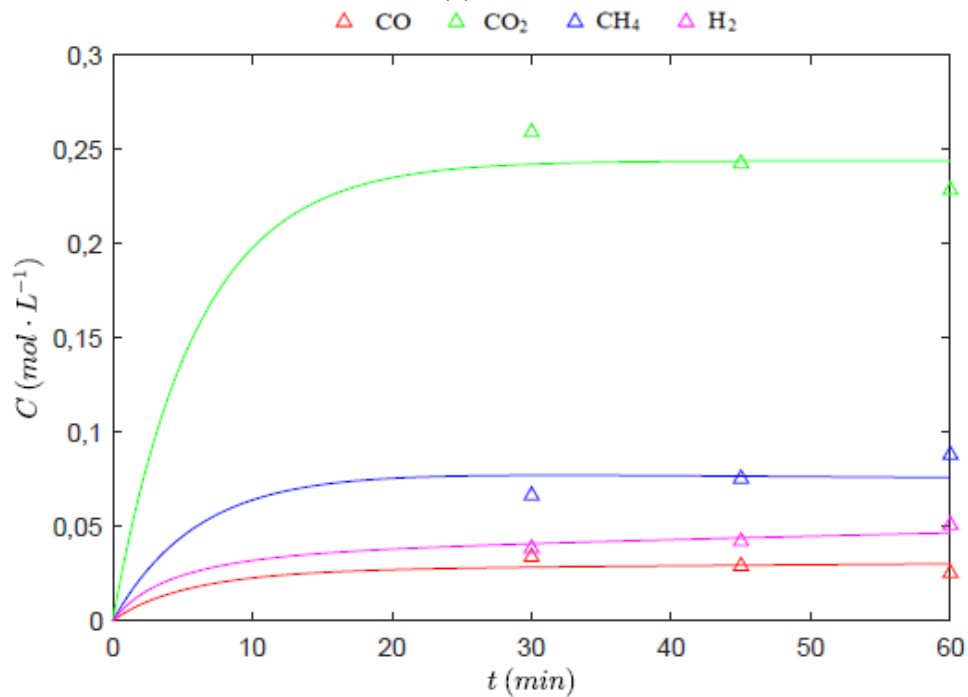
Esta seção traz os resultados do modelo ajustado aos dados experimentais, estimando-se os parâmetros de velocidade. A Figura 39 permite a comparação das concentrações experimentais e calculadas pelo modelo para cada um dos gases, nas condições de temperatura e tempo de residência avaliadas. Um ajuste perfeito do modelo aos dados resultaria em todos os pontos na diagonal. No entanto, os resultados da análise de paridade dos valores das concentrações experimentais e calculadas mostram que isto não aconteceu. Os pontos ficaram em torno da diagonal, indicando que a predição do modelo não varia para uma faixa estreita de valores experimentais.

Figura 39 - Gráfico de Paridade dos valores das concentrações experimentais e calculadas para o cavaco de eucalipto

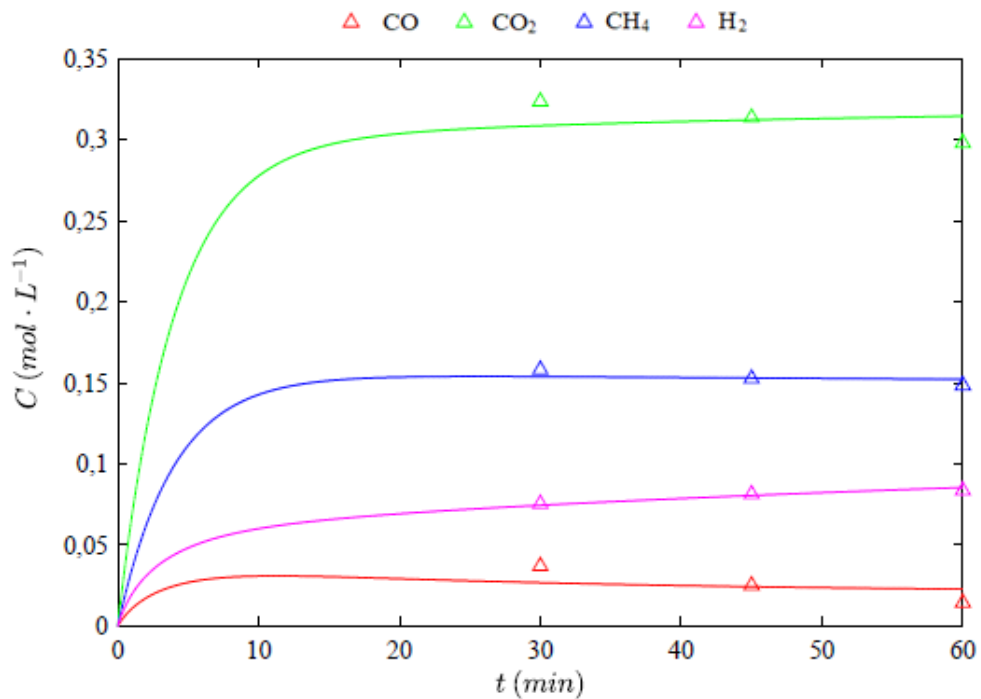


A Figura 40 mostra as variações das concentrações dos principais produtos gasosos (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO) em função do tempo de residência, a 450 e 500 °C. Pode-se observar que as concentrações de CO_2 , CH_4 e CO descritas pelo modelo apresentam uma tendência diferente da dos dados experimentais. Os dados experimentais de CO_2 mostram um decaimento, e não uma resposta similar à de 1º ordem, estacionando. Estes resultados indicam que o modelo não descreveu bem o comportamento experimental para a gaseificação em água supercrítica do cavaco de eucalipto nas condições analisadas, ou que os parâmetros utilizados não estavam bem ajustados. A disponibilidade de mais dados experimentais associados à nova estimação dos parâmetros e a consideração de diferentes ordens de reação são fatores que ainda precisam ser melhores investigados. Por isso, ainda são necessários mais estudos do modelo, de modo a obter um melhor ajuste dos parâmetros cinéticos e permitir a sua validação.

Figura 40 - Resultados experimentais e do modelo da SCWG do cavaco de eucalipto (a) 450 °C e (b) 500 °C



(a) 450 °C



(b) 500 °C

Analisando os gráficos dinâmicos (Figura 40), observou-se que não foi obtido um bom resultado da análise de paridade porque o modelo não se comportou como o sistema. Na Figura 39, nota-se que o modelo estaciona, enquanto o sistema não. Por este motivo,

na Figura 39, um mesmo ponto predito corresponde a três pontos experimentais, indicando que o modelo não foi capaz de captar a dinâmica do sistema. Portanto, pode-se concluir que o modelo não foi validado.

6.2.2 Estimação dos parâmetros cinéticos

A Tabela 20 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos estimados em cada temperatura determinada para as condições de reação. Com os dados dos parâmetros das constantes de velocidade para as duas temperaturas avaliadas (450 °C e 500 °C), a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram estimadas por regressão linear, a partir da equação de Arrhenius. Como o modelo avaliou separadamente a influência de cada monômero na formação do produto intermediário, e na formação dos produtos gasosos, as constantes de velocidade, energia de ativação e fator pré-exponencial são apresentadas para cada monômero.

Espera-se que as constantes de velocidade aumentem à medida que a temperatura aumenta, e, para a maioria das constantes obtidas, houve aumento. Entretanto, para as constantes de formação do intermediário fenol (k_2), formação de CO a partir do intermediário (k_5), de metanção (k_{11f}) e hidrólise do cavaco de eucalipto para glicose (k_1) o modelo não atendeu as expectativas, pois houve uma redução dessas constantes com o aumento da temperatura. Já a constante de formação de coque (k_9) se manteve praticamente constante, mesmo com o aumento da temperatura. Esses resultados inesperados podem ser devido à incerteza das estimativas das constantes de velocidade; ao fato de as constantes utilizadas não interferirem tanto na predição do modelo, como no caso da formação de coque; ao grande número de parâmetros a estimar. Já que, devido à falta de dados das constantes de velocidade da xilose, glicose e lignina, para SCWG do cavaco utilizou-se dados da gaseificação da alga em água supercrítica obtidos por Guan, Wei e Savage (2012).

As energias de ativação de formação do intermediário (E_{a2}) foram relativamente baixas, o que indica a facilidade da conversão dos monômeros em fenol. As energias de ativação para a xilose, glicose e lignina foram 15,1 kJ/mol, 18,1 kJ/mol e 11,1 kJ/mol, respectivamente (Tabela 20). Sabe-se que a decomposição da lignina tende a formar produtos fenólicos, e a partir dos resultados de energia de ativação para cada monômero, observou-se que a energia de ativação da formação do fenol a partir da lignina foi a menor

(11,1 kJ/mol), indicando assim que a tendência na maior formação de fenol ocorreu a partir da lignina.

Analisando os resultados dos parâmetros cinéticos, notou-se que os resultados das energias de ativação dos monômeros (xilose, glicose, lignina) apresentaram a mesma ordem de grandeza. Observando os resultados da energia de ativação na Tabela 20, comparando os resultados das energias de ativação, observou-se que as menores energias de ativação, para os três monômeros, para formação de H₂ foi a reação de reforma a vapor e a decomposição do fenol. A reforma a vapor incompleta (etapa 3) foi dominante na glicose (18,3 kJ/mol), enquanto a reforma a vapor completa (etapa 4) foi dominante na lignina (53,8 kJ/mol). A principal via de formação de H₂ para xilose também foi a reforma a vapor incompleta (33 kJ/mol). A reforma a vapor e a decomposição do fenol contribuíram de forma semelhante para a produção de H₂. Isto indica que, para grande parte do H₂ produzido, os átomos de H foram originários da molécula de água, e não somente do cavaco de eucalipto.

Os resultados das energias de ativação indicaram que CH₄, CO e CO₂ se originaram principalmente da decomposição do fenol, já que as energias de ativação da decomposição do fenol (Ea5, Ea6, Ea7, Ea8) foram menores que as energias de ativação. A formação direta de CH₄ a partir do intermediário foi a reação mais importante para a formação de CH₄ a partir da xilose e glicose. Isto indica a necessidade de um catalisador para tornar a velocidade da reação de metanação mais competitiva.

Analisando a Tabela 20, foi possível observar que as energias de ativação da reação de deslocamento gás d'água e de metanação foram as maiores energias de ativação obtidas. Segundo Guo et al. (2014), as altas energias de ativação para as reações desejadas de gaseificação indicam que com o aumento da temperatura as constantes de velocidade de gaseificação aumentariam mais rapidamente que a de formação de coque. Sendo assim, a gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica em temperaturas mais elevadas vai favorecer a maior formação de gases, como foi observado nos resultados experimentais desse trabalho.

Para uma análise mais crítica e detalhada dos resultados obtidos na modelagem, é importante uma melhoria dos parâmetros estimados, conseqüentemente, a validação do modelo. Uma alternativa para esta melhoria é a análise de estimabilidade dos parâmetros.

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos

	450 °C			500 °C			Ea (kJ/mol)			ln A		
	Xilose	Glicose	Lignina	Xilose	Glicose	Lignina	Xilose	Glicose	Lignina	Xilose	Celulose	Lignina
k_1 (min ⁻¹)	2,22.10 ⁻⁰¹	2,60.10 ⁻⁰¹	2,29.10 ⁻⁰¹	2,36.10 ⁻⁰¹	1,99.10 ⁻⁰¹	2,47.10 ⁻⁰¹	5,67.10 ⁺⁰⁰	2,47.10 ⁺⁰¹	6,82.10 ⁺⁰⁰	-5,62.10 ⁻⁰¹	-5,46.10 ⁺⁰⁰	-3,38.10 ⁺⁰⁰
k_2 (min ⁻¹)	1,57.10 ⁻⁰²	1,52.10 ⁻⁰²	3,83.10 ⁻⁰²	1,33.10 ⁻⁰²	1,25.10 ⁻⁰²	3,40.10 ⁻⁰²	1,51.10 ⁺⁰¹	1,81.10 ⁺⁰¹	1,11.10 ⁺⁰¹	-6,67.10 ⁺⁰⁰	-7,20.10 ⁺⁰⁰	-5,11.10 ⁺⁰⁰
k_3 (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	2,0.10 ⁻⁰⁴	8,84.10 ⁻⁰⁵	1,43.10 ⁻⁰⁴	2,86.10 ⁻⁰⁴	1,08.10 ⁻⁰⁴	1,84.10 ⁻⁰⁴	3,30.10 ⁺⁰¹	1,83.10 ⁺⁰¹	2,34.10 ⁺⁰¹	-3,02.10 ⁺⁰⁰	-6,30.10 ⁺⁰⁰	-4,97.10 ⁺⁰⁰
k_4 (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	1,75.10 ⁻⁰⁴	6,62.10 ⁻⁰⁵	1,23.10 ⁻⁰⁴	3,56.10 ⁻⁰⁴	1,48.10 ⁻⁰⁴	2,19.10 ⁻⁰⁴	6,61.10 ⁺⁰¹	7,51.10 ⁺⁰¹	5,38.10 ⁺⁰¹	2,35.10 ⁺⁰⁰	2,87.10 ⁺⁰⁰	-5,32.10 ⁻⁰²
k_5 (min ⁻¹)	7,06.10 ⁻⁰³	3,08.10 ⁻⁰³	4,55.10 ⁻⁰³	5,67.10 ⁻⁰³	2,55.10 ⁻⁰³	3,77.10 ⁻⁰³	2,05.10 ⁺⁰¹	1,76.10 ⁺⁰¹	1,75.10 ⁺⁰¹	-8,36.10 ⁺⁰⁰	-8,71.10 ⁺⁰⁰	-8,30.10 ⁺⁰⁰
k_6 (min ⁻¹)	7,98.10 ⁻⁰²	3,44.10 ⁻⁰²	4,77.10 ⁻⁰²	1,01.10 ⁻⁰¹	4,36.10 ⁻⁰²	6,16.10 ⁻⁰²	2,20.10 ⁺⁰¹	2,20.10 ⁺⁰¹	2,36.10 ⁺⁰¹	1,13.10 ⁺⁰⁰	2,86.10 ⁻⁰¹	8,91.10 ⁻⁰¹
k_7 (min ⁻¹)	2,62.10 ⁻⁰²	1,13.10 ⁻⁰²	1,56.10 ⁻⁰²	5,26.10 ⁻⁰²	2,27.10 ⁻⁰²	3,22.10 ⁻⁰²	6,47.10 ⁺⁰¹	6,54.10 ⁺⁰¹	6,73.10 ⁺⁰¹	7,12.10 ⁺⁰⁰	6,40.10 ⁺⁰⁰	7,03.10 ⁺⁰⁰
k_8 (min ⁻¹)	5,30.10 ⁻⁰³	2,71.10 ⁻⁰³	3,16.10 ⁻⁰³	1,06.10 ⁻⁰²	4,49.10 ⁻⁰³	6,45.10 ⁻⁰³	6,46.10 ⁺⁰¹	4,69.10 ⁺⁰¹	6,62.10 ⁺⁰¹	5,51.10 ⁺⁰⁰	1,88.10 ⁺⁰⁰	5,26.10 ⁺⁰⁰
k_9 (min ⁻¹)	3,34.10 ⁻⁰¹	3,35.10 ⁻⁰¹	3,13.10 ⁻⁰¹	3,35.10 ⁻⁰¹	3,38.10 ⁻⁰¹	3,15.10 ⁻⁰¹	2,86.10 ⁻⁰¹	8,43.10 ⁻⁰¹	7,53.10 ⁻⁰¹	-1,05.10 ⁺⁰⁰	-9,54.10 ⁻⁰¹	-1,04.10 ⁺⁰⁰
k_{10f} (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	5,69.10 ⁻⁰⁵	5,70.10 ⁻⁰⁵	1,60.10 ⁻⁰³	4,56.10 ⁻⁰³	4,49.10 ⁻⁰³	7,39.10 ⁻⁰³	4,07.10 ⁺⁰²	4,06.10 ⁺⁰²	1,42.10 ⁺⁰²	5,80.10 ⁺⁰¹	5,78.10 ⁺⁰¹	1,72.10 ⁺⁰¹
k_{11f} (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	3,67.10 ⁻⁰³	3,68.10 ⁻⁰³	8,57.10 ⁻⁰⁴	8,06.10 ⁻⁰⁴	8,03.10 ⁻⁰⁴	9,97.10 ⁻⁰⁴	1,41.10 ⁺⁰²	1,42.10 ⁺⁰²	1,40.10 ⁺⁰¹	-2,90.10 ⁺⁰¹	-2,91.10 ⁺⁰¹	-4,73.10 ⁺⁰⁰

6.3 CONCLUSÕES

O modelo cinético proposto para gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica sem catalisador não se mostrou consistente com os resultados experimentais, não sendo capaz de correlacionar razoavelmente os efeitos da temperatura nas concentrações dos produtos gasosos.

Foi observado que, para as concentrações de CO_2 , CH_4 e CO , o modelo proposto apresentou uma tendência diferente da dos dados experimentais. A constante de formação de coque foi maior que as constantes de formação de gás a partir da decomposição do fenol, o que indica que o intermediário teve uma maior tendência em polimerizar e formar coque do que de gaseificar. No entanto, os parâmetros do modelo foram determinados somente ajustando-se à para as concentrações dos gases. Não foi medida a concentração de coque, o que indica que isto pode ter influenciado nos resultados encontrados. Por isso, ainda seria necessário melhorar o modelo com relação à formação do resíduo sólido.

Estes resultados indicam que o modelo não descreveu bem o comportamento experimental, ou que os parâmetros utilizados não estavam bem ajustados, e por isso o modelo não foi validado. Portanto, estudos futuros serão necessários de modo a obter um melhor ajuste dos parâmetros cinéticos e permitir a validação do modelo.

CAPÍTULO 7.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

De modo geral os objetivos da tese foram alcançados. O trabalho desenvolvido nesta tese contribuiu com a literatura no que diz respeito à aplicação da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) como catalisador para o processo de gaseificação em água supercrítica do cavaco de eucalipto, e para a apresentação de uma proposta de um modelo cinético para biomassa real de acordo com a literatura.

O catalisador (NiFe_2O_4) sintetizado através do método de combustão mostrou uma boa atividade catalítica e estabilidade térmica durante o processo de gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica, contribuindo para o aumento da porcentagem molar de hidrogênio. Os resultados do modelo proposto se mostraram inconsistentes com os resultados experimentais, não descrevendo adequadamente o comportamento dos gases.

Os resultados mostram que o cavaco de eucalipto é uma boa fonte de recurso renovável para produção de hidrogênio a partir da gaseificação em água supercrítica. No entanto, ainda existem variáveis que devem ser consideradas em uma pesquisa futura, como a compreensão mais detalhada dos mecanismos de reação dos macroconstituintes da biomassa e dos principais produtos intermediários formados durante as reações, para um melhor entendimento do processo e dos resultados.

A expansão da tecnologia de SCWG pode contribuir positivamente para o desenvolvimento socioeconômico, para a segurança e para a redução de emissões na atmosfera. No entanto, essa tecnologia ainda não se encontra em escala industrial devido aos seus custos relativamente altos, tanto com relação aos gastos energéticos, quanto à aquisição de equipamentos. Por isso, é de grande importância a continuidade de estudos de modelagem matemática da biomassa real e estudos experimentais em escala piloto para investigar as principais limitações operacionais, como a desativação do catalisador, o procedimento de regeneração do catalisador, o tipo de reator, o material de construção do reator, de modo a otimizar o processo catalítico e maximizar os rendimentos de hidrogênio.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros complementares a este trabalho podem-se citar:

- Aprimoramento do modelo para predição da composição dos gases e de um maior número de componentes intermediários;
- Realização de uma análise de estimabilidade dos parâmetros para assim tentar reduzir o número de parâmetros a estimar;
- Proposta de um modelo considerando a catálise da ferrita de níquel;
- Caracterização da fase orgânica, análise qualitativa e quantitativa dos componentes, para um melhor entendimento dos mecanismos de decomposição dos principais produtos intermediários formados durante a gaseificação do cavaco de eucalipto em água supercrítica.
- Avaliar a possibilidade do aproveitamento do cavaco de eucalipto não só para geração de energia a partir da gaseificação em água supercrítica, mas também para a produção de material de alto valor agregado, como o fenol.
- Extração e quantificação dos macrocomponentes do cavaco de eucalipto (hemicelulose, celulose, lignina) e posteriormente a gaseificação de cada componente, separadamente, com e sem NiFe_2O_4 , para avaliar a influência da ferrita de níquel na decomposição de cada componente durante a SCWG;
- Análise on-line dos produtos formados na gaseificação.
- Modificação do reator em batelada para o reator em operação contínua.
- Elaboração de um sistema de bancada que apresente a etapa de purificação e separação do H_2 dos gases produtos, para o uso direto do H_2 em aplicações energéticas, especialmente em células a combustível;
- Simulação de uma unidade piloto de SCWG integrada a uma indústria de papel e celulose com a utilização do gás de síntese formado para geração de calor para unidade;
- Estudo de viabilidade técnico-econômica de uma planta piloto de SCWG.

REFERÊNCIAS DE LITERATURA

ABAF- ASSOCIAÇÃO BAIANA DAS EMPRESAS DE BASE FLORESTAL. **Bahia Florestal 2017 - Relatório ABAF**: Ano Base 2016.4 e 7.p.

AKIZUKI, M; OSHIMA, Y. **Acid Catalytic Properties of TiO₂, Nb₂O₅, and NbOX/TiO₂ in Supercritical Water**. J. Supercrit. Fluids 2017.

AKTHER et al. **Structural, electrical transport, and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 312, n. 1, p. 210-219, 2007.

ALI, G. A et al. **Calcium-based nanosized mixed metal oxides for supercapacitor application**. Ceramics International, v. 41, n. 6, p. 8230-8234, 2015.

ALMEIDA, C. D. M. **Aproveitamento energético da biomassa eucalyptus a partir da gaseificação para utilização na geração de energia**. Trabalho de conclusão de curso em química tecnológica. Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

ALVES, C.T. Transesterificação de óleos e gorduras residuais via rotas metálica e etílica utilizando o catalisador aluminato de zinco em presença ou não de CO₂ supercrítico. Tese de Doutorado. **Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia**, 2012.

ALVES, C. T et al. **Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst**. Fuel processing technology, v. 106, p. 102-107, 2013.

AMRULLAH, A; MATSUMURA, Y. **Supercritical water gasification of sewage sludge in continuous reactor**. Bioresource technology, v. 249, p. 276-283, 2018.

ANIS, S; ZAINAL, Z. A. **Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review**. Renewable and sustainable energy reviews, v. 15, n. 5, p. 2355-2377, 2011.

ANTAL JR, M. J et al. **Biomass gasification in supercritical water**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 39, n. 11, p. 4040-4053, 2000.

ARGYLE, M. D., BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. Catalysts, v. 5, p. 145-269, 2015.

AZADI, P et al. **Hydrothermal gasification of glucose using Raney nickel and homogeneous organometallic catalysts**. Fuel Processing Technology, v. 90, n. 1, p. 145-151, 2009.

AZADI, P; FARNOOD, R. **Review of heterogeneous catalysts for sub-and supercritical water gasification of biomass and wastes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 16, p. 9529-9541, 2011.

BANKS, S. W.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis processing of surfactant washed Miscanthus**. Fuel Processing Technology, v. 128, p. 94-103, 2014.

- BASU, P; METTANANT, V. **Biomass gasification in supercritical water-A review**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 7, n. 1, 2009.
- BAYKAL A et al.; **CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ and its magnetic caracterizacion**. Journal of Alloys and compounds, p. 514-518, v 464, 2008.
- BEHNIA, I et al. **Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: effects of metal catalysts and supports**. Fuel processing technology, v. 143, p. 27-34, 2016.
- BLASIO, C et al. **A study on supercritical water gasification of black liquor conducted in stainless steel and nickel-chromium-molybdenum reactors**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 91, n. 10, p. 2664-2678, 2016.
- BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress Polym Sci., v. 19, p. 797–841, 1994.
- BORGES, A. C. P et al. **Catalytic supercritical water gasification of eucalyptus wood chips in a batch reactor**. Fuel, v. 255, p. 115804, 2019.
- BOUKIS, N et al. **Methanol reforming in supercritical water**. Industrial & engineering chemistry research, v. 42, n. 4, p. 728-735, 2003.
- BÜHLER, W et al. **Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water**. The Journal of supercritical fluids, v. 22, n. 1, p. 37-53, 2002.
- BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials**, Elsevier, pp. 197-250, 2014.
- BYRD, A. J; PANT, K. K; GUPTA, R. B. **Hydrogen production from glucose using Ru/Al₂O₃ catalyst in supercritical water**. Industrial & engineering chemistry research, v. 46, n. 11, p. 3574-3579, 2007.
- CALLISTER, W. D. JR; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 2009.
- CAO, W et al. **Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 30, p. 13711-13719, 2018.
- CASADEMONT, P et al. **Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 142, p. 10-21, 2018.
- CASTELLO, D; FIORI, L. **Kinetics modeling and main reaction schemes for the supercritical water gasification of methanol**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 69, p. 64-74, 2012.
- CASTELLO, D; FIORI, L. **Supercritical water gasification of biomass: a stoichiometric thermodynamic model**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 21, p. 6771-6781, 2015.

CASTELLO, D; KRUSE, A; FIORI, L. **Supercritical water gasification of hydrochar**. Chemical Engineering Research and Design, v. 92, n. 10, p. 1864-1875, 2014.

CDTi. **New proprietary technology to replace costly use of platinum group and rare earth metals in catalytic converters**. c2019. Disponível em: <<http://www.cdti.com/spinel/>>. Acesso em: 15 de ago. de 2019.

CENGIZ, N. Ü et al. **Influence of temperature and pressure on hydrogen and methane production in the hydrothermal gasification of wood residues**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 107, p. 243-249, 2016.

CHAKINALA, A. G et al. **Catalyst screening for the hydrothermal gasification of aqueous phase of bio-oil**. Catalysis today, v. 195, n. 1, p. 83-92, 2012.

CHAN, F. L; TANKSALE, A. **Catalytic steam gasification of pinewood and eucalyptus sawdust using reactive flash volatilization**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 187, p. 310-327, 2016.

CHAWLA, S; JAYANTHI, S. K. **Fabrication of ZnO: Mn nanoparticles with organic shell in a highly alkaline aqueous environment**. Applied surface science, v. 257, p. 2935-2939, 2011.

CHEN, D. H; HE, X. R. **Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method**. Materials Research Bulletin v. 38, p. 1369-1377, 2001.

CHEN, J et al. **Effects analysis on the gasification kinetic characteristics of food waste in supercritical water**. Fuel, v. 241, p. 94-104, 2019.

CHEN, Q et al. **Simultaneous treatment of copper wastewater and biomass waste in supercritical water**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 138, p. 143-146, 2018.

COPELAND, J. R et al. **Surface interactions of glycerol with acidic and basic metal oxides**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 41, p. 21413-21425, 2013.

CORREA, C. R; KRUSE, A. **Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production-Review**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 133, p. 573-590, 2018.

CORTRIGHT, R. D; DAVDA, R. R; DUMESIC, J. A. **Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water**. Nature, 418 (6901) (2002), 964-967, 2002.

COSTA, A. C. F. M. et al. **Preparação do suporte ZnAl₂O₄ via reação de combustão e sua caracterização**. Revista eletrônica de materiais e processos, v. 1, p. 37-45, 2006.

COSTA, A. C. F. M et al. (2006a). **Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ catalysts by combustion reaction**. Journal of materials science, v. 41, n. 15, p. 4871-4875, 2006a.

COSTA, A. C. F. M et al. (2006b). **Catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄ Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGSR)**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos 1, 1-08, 2006b.

COSTA, A. C. F. M; MORELLI, M. R; KIMINAMI, R. H. G. A. **Combustion synthesis, sintering and magnetical properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with samarium**. Journal of materials science, v. 39, n. 5, p. 1773-1778, 2004.

COUTO, L. C.; BARCELLOS, D. C. As relações água-madeira e sua influência nas propriedades físicas. **Biomassa & Energia**, v. 4, n. 2, p.173-190, 2011.

DE OLIVEIRA, J. L., **Potencial Energético da Gaseificação de Resíduos da Produção de Café e Eucalipto**, 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2010.

DE SALES, C. A. V. B 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.

DESHPANDE, C.E. & DATE, S.K. **Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites. An overview**. Indian Journal of Chemistry, 35A: 353-365, 1996.

DEVI, L; PTASINSKI, K. J; JANSSEN, F. J. J. G. **A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes**. Biomass and bioenergy, v. 24, n. 2, p. 125-140, 2003.

DI, G et al. **Simultaneous removal of several pharmaceuticals and arsenic on Zn-Fe mixed metal oxides: combination of photocatalysis and adsorption**. Chemical Engineering Journal, v. 328, p. 141-151, 2017.

DING, N et al. **Catalytic gasification of cellulose and pinewood to H₂ in supercritical water**. Fuel, v. 118, p. 416-425, 2014.

DOAT J. C. T. F. T. **Research into wood pyrolysis**. In: Symposium forest products reserch international archivement and the future, 1985. p. 12-24.

DOPPLER, G et al. **Physical and catalytic properties of high-temperature water-gas shift catalysts based upon iron-chromium oxides**. Applied catalysis, v. 40, p. 119-130, 1988.

DUAN, P et al. **Thermo-chemical conversion of Chlorella pyrenoidosa to liquid biofuels**. Bioresource technology, v. 133, p. 197-205, 2013.

DUDYNSKI, M et al. **Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation**. Fuel processing technology, v. 131, p. 203-212, 2015.

DUMAN, G et al. **Sustainable hydrogen production options from food wastes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 23, p. 10595-10604, 2018.

- EKIN, K; AKGÜN, M. **Biofuel production from olive mill wastewater through its Ni/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyzed supercritical water gasification.** Renewable Energy, v. 124, p. 155-164, 2018.
- ELIF, D; NEZIHE, A. **Hydrogen production by supercritical water gasification of fruit pulp in the presence of Ru/C.** International journal of hydrogen energy, v. 41, n. 19, p. 8073-8083, 2016.
- ELLIOT, D. C. **Catalytic hydrothermal gasification of biomass.** Biofuels Bioproducts and Biorefining, v. 2, n. 3, p. 254-265, 2008.
- ELLIOT, D. C; SEALOCK, Jr. L. J; BAKER, E. G. **Chemical processing in high-pressure aqueous environments. Development of catalyst for gasification.** Industrial & Engineering Chemistry Research v. 32, n. 8, p. 1542-1548, 1993
- ELSAYED, S et al. **Gasification of microalgae using supercritical water and the potential of effluent recycling.** Chemical Engineering & Technology, v. 39, n. 2, p. 335-342, 2016.
- FANG, Z et al. **Liquefaction and gasification of cellulose with Na₂CO₃ and Ni in subcritical water at 350 C.** Industrial & engineering chemistry research, v. 43, n. 10, p. 2454-2463, 2004.
- FANG, Z et al. **Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water.** Bioresource Technology, v. 99, n. 9, p. 3424-3430, 2008.
- FELFLI, F. F; LUENGO, C. A; BEATON, P; SUAREZ, J. A. **Efficiency test for bench unit torrefaction and characterization of torrefied biomass.** In: Biomass Conference of Americas, 4th. 1999, v.1, p. 589-592.
- FURUSAWA, T et al. (2007a). **The evaluation of the stability of Ni/MgO catalysts for the gasification of lignin in supercritical water.** Applied catalysis A General 327(2), 300-310, 2007a.
- FURUSAWA, T et al. (2007b). **Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water.** International Journal of Hydrogen Energy 32(6), 699-704, 2007b.
- GARCÍA, R. et al. **Characterization of Spanish biomass wastes for energy use.** Bioresource Technology, v.13, p. 249 – 258, 2012.
- GARCÍA-SANCHO, C et al. **Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 20, p. 9607-9621, 2018.
- GARRIDO, F et al. **Síntese de óxidos mistos SiO₂/Mn xO_y para aplicação na reação de redução de O₂.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 18, n. 2, p. 1294-1305, 2013.

GE, Z; JIN, H; GUO, L. **Hydrogen production by catalytic gasification of coal in supercritical water with alkaline catalysts: explore the way to complete gasification of coal.** International journal of hydrogen energy, v. 39, n. 34, p. 19583-19592, 2014.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L; IMBERT, F. E. **Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS).** Applied Catalysis A: General, v. 452, p. 117-131, 2013.

GRABOWSKA, H; ZAWADZKI, M; SYPER, L. **Gas phase alkylation of 2-hydroxypyridine with methanol over hydrothermally synthesised zinc aluminate.** Applied Catalysis A: General, v. 314, n. 2, p. 226-232, 2006.

GUAN, Q; WEI, C; SAVAGE, P. E. **Kinetic model for supercritical water gasification of algae.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 9, p. 3140-3147, 2012.

GUO, L; JIN, H. **Boiling coal in water: hydrogen production and power generation system with zero net CO₂ emission based on coal and supercritical water gasification.** International journal of hydrogen energy, v. 38, n. 29, p. 12953-12967, 2013.

GUO, Y et al. **Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, n. 1, p. 334-343, 2010.

GUO, Y et al. **Kinetic model for reactions of indole under supercritical water gasification conditions.** Chemical Engineering Journal, v. 241, p. 327-335, 2014.

HAO, X. H et al. **Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 28, n. 1, p. 55-64, 2003.

HERNÁNDEZ, J. J; BALLESTEROS, R; ARANDA, G. **Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions.** Energy, v.50, p.333-342, 2013.

Hitchen S.M., Dean J.R. (1993) Properties of supercritical fluids. In: Dean J.R. (eds) Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2146-0_1

HIRATSUKA, R. S; SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química.** Química nova, p. 171-180, 1995.

HOSSAIN, A. A et al. **Structural, electrical transport, and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 312, n. 1, p. 210-219, 2007.

HU, Y et al. **Supercritical water gasification of biomass model compounds: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 118, p. 109529, 2020.

HUBER, G. W; SHABAKER, J. W; DUMESIC, J. A. **Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons.** Science, v. 300, n. 5628, p. 2075-2077, 2003.

HUELSMAN, C. M; SAVAGE, P. E. **Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 81, p. 200-209, 2013.

IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório Anual IBÁ 2017. Brasília, 2017.

IBÁ- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual IBÁ 2019.** Brasília, 2019. Ano Base 2018.

JENKINS, B. M. **Fuel Properties for Biomass Materials.** In: INTERNATIONAL YMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE: The Role of Biomass Fuels. Delhi, 1990.

JONES, A.; MCNICOL, B. **Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization,** Marcel Dekker, New York, 1986.

JIN, Y.; DATYE, A.,K. **Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction.** J. Catal., v. 196, p. 8-17, 2000.

JIN, H et al. **Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass with homogeneous and heterogeneous catalyst.** Advances in Condensed Matter Physics, v. 2014, 2014.

JIN, H et al. **Study on gasification kinetics of hydrogen production from lignite in supercritical water.** International journal of hydrogen energy, v. 40, n. 24, p. 7523-7529, 2015.

JIN, H et al. **Supercritical water synthesis of bimetallic catalyst and its application in hydrogen production by furfural gasification in supercritical water.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 8, p. 4943-4950, 2017.

KANG, K et al. **Systematic screening and modification of Ni based catalysts for hydrogen generation from supercritical water gasification of lignin.** Chemical Engineering Journal, v. 283, p. 1019-1032, 2016.

KARAKUŞ, Y et al. **Hydrogen production from 2-propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in supercritical water.** International journal of hydrogen energy, v. 38, n. 18, p. 7298-7306, 2013.

KARN, F. S; SHULTZ, J. F; ANDERSON, R. B. **Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported ruthenium catalysts at moderate pressures.** Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, v. 4, n. 4, p. 265-269, 1965.

KHAN, A. A et al. **Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies.** Fuel processing technology, v. 90, n. 1, p. 21-50, 2009.

- KHAN, A. A et al. **Influence of preparation method on structural, optical and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles.** Materials Science-Poland, v. 35, n. 1, p. 58-65, 2017.
- KIT. **VERENA Pilot Plant.** [s.d.]. Disponível em: <
<http://www.ikft.kit.edu/english/138.php> >. Acesso em: 25 de set. de 2019.
- KLUNG, H. P; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures.** Wiley, New York, EUA, v. 491, 1962.
- KRITZER, P; BOUKIS, N; DINJUS, E. **The corrosion of nickel-base alloy 625 in sub-and supercritical aqueous solutions of oxygen: a long time study.** Journal of materials science letters, v. 18, n. 22, p. 1845-1847, 1999.
- KRUSE, A. **Supercritical water gasification.** Biofuel Bioprod. Bioref. v.2, p. 415-437, 2008.
- KRUSE, A. **Hydrothermal biomass gasification.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 47, n. 3, p. 391-399, 2009.
- KUMAR, A; REDDY, S. N. **In situ sub-and supercritical water gasification of nano-nickel (Ni²⁺) impregnated biomass for H₂ production.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 58, n. 12, p. 4780-4793, 2019.
- LE, P. J. F. **Applied Heterogeneous Catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts.** Éditions Technip, Paris, France (1987), p.75.
- LEAL, E et al. **Síntese do catalisador NiAl₂O₄ por reação de combustão variando o teor do combustível ureia.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n. 3, p. 47-55, 2008.
- LEE, I. G et al. **Hydrogen production by supercritical water gasification of valine over Ni/activated charcoal catalyst modified with Y, Pt, and Pd.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 36, p. 12078-12087, 2015.
- LEE, I. G; KIM, M. S; IHM, S. K. **Gasification of glucose in supercritical water.** Industrial & engineering chemistry research, v. 41, n. 5, p. 1182-1188, 2002.
- LELIS, M. F. F et al. **Novel solvent free liquid-phase oxidation of [beta]-pinene over heterogeneous catalysts based on Fe₃-xM_xO₄ (M=Co and Mn).** Applied Catalysis A-General, 2004.
- LETELLIER, S et al. **Gasification of aqueous biomass in supercritical water: a thermodynamic equilibrium analysis.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 51, n. 3, p. 353-361, 2010.
- LI, M. W; LIU, C. P; GAO, X. M. **Nickel Ferrite Nanocrystallites Synthesized by Sol-Gel and Coprecipitation Methods: A Comparative Study.** In: Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2009. p. 305-308.

- LI, Y et al. **Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil.** Biomass and bioenergy, v. 35, n. 7, p. 2787-2795, 2011.
- LIU, S et al. **Gasification of indole in supercritical water: Nitrogen transformation mechanisms and kinetics.** International journal of hydrogen energy, v. 41, n. 36, p. 15985-15997, 2016.
- LOPPINET-SERANI, A; AYMONIER, C; CANSSELL, F. **Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment.** ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, v. 1, n. 6, p. 486-503, 2008.
- LOUW, J; SCHWARZ, C. E; BURGER, A. J. **Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: experimental vs thermodynamic equilibrium results.** Bioresource technology, v. 201, p. 111-120, 2016.
- LU, Y. et al. **Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, n. 7, p. 822–831, 2006.
- LU, Y; LI, S; GUO, L. "Chapter 13: Catalysis in Supercritical Water Gasification of Biomass: Status and Prospects" in: **Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries**, Biofuels and Biorefineries 2, edited by FANG, Z. and XU, C., Springer-Science+Business Media Dordrecht, 2014.
- LU, Y et al. **Behavior of nickel catalysts in supercritical water gasification of glucose: influence of support.** Biomass and Bioenergy, v. 67, p. 125-136, 2014.
- MAAZ, K et al. **Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, n. 12, p. 1838–1842, 2009.
- MACEDO, L. A. 2012. 49p. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis processo de torrefação.** Dissertação (Mestrado) - Ciências Florestais, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- MALTHA, A et al. **The a sites of manganese-and-cobalt containing catalysts in the seletive gas phase reduction of nitrobenzene.** Journal of Catalysis, 149: 356-363, 1994.
- MANSARAY, K. G; GHALY, A. E. **Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere.** Bioresource technology, v. 65, n. 1-2, p. 13-20, 1998.
- MARCELINO, M. M. **Biomassa residual do coco para obtenção de energia e intermediários químicos via gaseificação: Caracterização, modelagem e simulação.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2017.
- MASTULI, M. S et al. **Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for**

hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 16, p. 11215-11228, 2017.

MASTULI, M. S et al. **Comparative study between supported and doped MgO catalysts in supercritical water gasification for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 7, p. 3690-3701, 2019.

MATSUMURA, Y et al. **Biomass gasification in near- and supercritical water: Status and prospects.** Biomass & Bioenergy, 29, p. 269-292, 2005.

MATSUMURA, Y. **Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan.** Energy Conversion and Management, v. 43, n. 9-12, p. 1301-1310, 2002.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 3): gasification technologies.** Bioresource technology, v. 83, n. 1, p. 55-63, 2002.

MEHRANI, R et al. **Hydrogen production via supercritical water gasification of bagasse using Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ nano-catalysts.** Environmental technology, v. 36, n. 10, p. 1265-1272, 2015.

MINOWA, T., ZHEN, F., OGI, T. **Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst.** Journal of Supercritical Fluids, v. 13, p. 253-259, 1998.

MOKKELBOST, T et al. **Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders.** Chemistry of materials, v. 16, n. 25, p. 5489-5494, 2004.

MOLINO, A et al. (2017a). **Supercritical Water Gasification of Scenedesmus Dimorphus μ -algae.** International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 15, n. 4, 2017a.

MOLINO, A et al. (2017b) **Municipal waste leachate conversion via catalytic supercritical water gasification process.** Fuel, v. 206, p. 155-161, 2017b.

MORALES, F., WECKHUYSSEN, B.M. **Promotion effects in co-based Fischer-Tropsch catalysis.** Catalysis, v. 19, p. 1-40, 2006

MUANGRAT, R., ONWUDILI, J.A., WILLIAMS, P.T. **Reaction products from the subcritical water gasification of food wastes and glucose with NaOH and H₂O₂.** Bioresour Technol, v. 101, p.6812-6821, 2010.

MUSINGUZI, W. B et al. **Thermal characterization of Uganda's Acacia hockii, Combretum molle, Eucalyptus grandis and Terminalia glaucescens for gasification.** Biomass and bioenergy, v. 46, p. 402-408, 2012.

NAKAGAWA, H et al. **Hydrothermal dewatering of brown coal and catalytic hydrothermal gasification of the organic compounds dissolving in the water using a novel Ni/carbon catalyst.** Fuel, v. 83, n. 6, p. 719-725, 2004.

- NANDA, S; DALAI, A. K; GÖKALP, I; KOZINSKI, J. A. (2016). **Valorization of horse manure through catalytic supercritical water gasification**. Waste management, 52, 147-158.
- NANDA, S et al. (2016a) **Catalytic Gasification of Pinewood in Hydrothermal Conditions for Hydrogen Production**. Chemical Engineering Transactions, v. 50, p. 31-36, 2016a.
- NANDA, S et al. (2016b) **Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts**. Biomass Bioenergy v. 95, p. 378-387, 2016b.
- NANDA, S et al. (2016c) **Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water**. Energy Conversion and Management, v. 110, p. 296-306, 2016c.
- NANDA, S et al. (2016d). **Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 9, p. 4907-4921, 2016d.
- NANDA, S et al. **Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production**. Energy Science & Engineering, v. 6, n. 5, p. 448-459, 2018.
- NANDA, S et al. **Hydrothermal catalytic processing of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production**. Chemical Engineering Science, v. 195, p. 935-945, 2019.
- NEJATI, K; ZABIHI, R. **Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrites particles using hydrothermal method**. Chemistry Central Journal. P. 1-6, v.23, 2012.
- NIST. **National Institute of Standards and Technology**. 2019. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Acesso em: 25 de mai. de 2019.
- NORDIN, A. **On the chemistry of combustion and gasification of biomass fuels, peat and waste; environmental aspects**. Department of Inorganic Chemistry. University of Ume. Biomass and Energy, v. 6, p. 339-347, 1994.
- NOROUZI, O et al. **Hydrothermal gasification performance of Enteromorpha intestinalis as an algal biomass for hydrogen-rich gas production using Ru promoted Fe-Ni/ γ -Al₂O₃ nanocatalysts**. Energy conversion and management, v. 141, p. 63-71, 2017.
- OKOLIE, J. A et al. **Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis**. Sustainable energy & fuels, v. 3, n. 3, p. 578-598, 2019.
- OLIVEIRA, L. C. A et al. **Fe₃-xMnxO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation**. Applied Catalysis A: General, v. 259, n. 2, p. 253-259, 2004.

ONWUDILI, J. A. **Supercritical water gasification of RDF and its components over RuO₂/ γ -Al₂O₃ catalyst: new insights into RuO₂ catalytic reaction mechanisms.** Fuel, v. 181, p. 157-169, 2016.

ONWUDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. **Catalytic conversion of bio-oil in supercritical water: Influence of RuO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts on gasification efficiencies and bio-methane production.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 180, p. 559-568, 2016.

ONWUDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. **Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass.** International journal of hydrogen energy, v. 34, n. 14, p. 5645-5656, 2009.

OSADA, M et al. **Water density effect on lignin gasification over supported noble metal catalysts in supercritical water.** Energy & fuels, v. 20, n. 3, p. 930-935, 2006.

PAIVA, J. A. C et al., **Spectroscopy studies of NiFe₂O₄ nanosized powders obtained using coconut water.** Journal of Alloys and Compounds, Portugal, p. 637-641. 2009.

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, 2014.

PATIL, K. C. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications.** World Scientific, 2008.

PETERSON, A. A et al. **Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies.** Energy & Environmental Science, v. 1, n. 1, p. 32-65, 2008.

PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-Gel Processing,** Springer Science+Business Media, LLC, p. 369, 1998.

PINCELLI, A. L. P. S. M. **Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos, ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética.** 2011. 126 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa: Recursos Florestais - Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura - Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2011.

RANA, R et al. **Investigating the applicability of Athabasca bitumen as a feedstock for hydrogen production through catalytic supercritical water gasification.** Journal of environmental chemical engineering, v. 6, n. 1, p. 182-189, 2018.

REDDY, S. N et al. **Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 13, p. 6912-6926, 2014.

RESENDE, F. L. P; SAVAGE, P. E. **Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin.** AIChE journal, v. 56, n. 9, p. 2412-2420, 2010.

- RO, K. S et al. **Catalytic wet gasification of municipal and animal wastes**. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 46, n. 26, p. 8839-8845, 2007.
- ROSILLO-CALLE, F et al. **The Biomass Assessment Handbook: Bioenergy for a sustainable environment**. Earthscan, London, 2007.
- ROSS, A. B et al. **Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids**. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2234-2243, 2010.
- SAFARI, F et al. **Hydrogen and syngas production from gasification of lignocellulosic biomass in supercritical water media**. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, v. 4, n. 2, p. 121-125, 2015.
- SAFARI, F; NOROUZI, O; TAVASOLI, A. **Hydrothermal gasification of Cladophora glomerata macroalgae over its hydrochar as a catalyst for hydrogen-rich gas production**. *Bioresource technology*, v. 222, p. 232-241, 2016.
- SAIDUR, R et al. **A review on biomass as a fuel for boilers**. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.
- SALIMI, M et al. **Hydrothermal gasification performance of Iranian rice straw in supercritical water media for hydrogen-rich gas production**. *BioResources*, v. 11, n. 3, p. 6362-6377, 2016.
- SAMIEE-ZAFARGHANDI, R et al. (2018a). **Supercritical water gasification of microalga Chlorella PTCC 6010 for hydrogen production: Box-Behnken optimization and evaluating catalytic effect of MnO₂/SiO₂ and NiO/SiO₂**. *Renewable Energy*, v. 126, p. 189-201, 2018a.
- SAMIEE-ZAFARGHANDI, R et al. (2018b). **Increasing microalgal carbohydrate content for hydrothermal gasification purposes**. *Renewable Energy*, v. 116, p. 710-719, 2018b.
- SAMIEE-ZAFARGHANDI, R; HADI, A; KARIMI-SABET, J. **Graphene-supported metal nanoparticles as novel catalysts for syngas production using supercritical water gasification of microalgae**. *Biomass and bioenergy*, v. 121, p. 13-21, 2019.
- SANSANIWAL, S. K; ROSEN, M. A; TYAGI, S. K. **Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 23-43, 2017.
- SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas**. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação (mestrado em Engenharia do Ambiente)-Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- SANTOS, P. T. A et al. **Synthesis of a NiFe₂O₄ catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide (PROX)**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, n. 1-2, p. 399-401, 2009.

SATHIYA, S et al. **FT-IR, XRD, and SEM study of CoFe₂O₄ nanoparticles by chemical co-precipitation method**. Nano Vision, v. 5, n. 4-6, p. 133-138, 2015.

SATO, T et al. **“Effect of Water Density on the Gasification of Lignin with Magnesium Oxide Supported Nickel Catalysts in Supercritical Water”**, Ind Eng Chem Res, v. 2, p. 615-622, 2006.

SATO, T; INDA, K; ITOH, N. **Gasification of bean curd refuse with carbon supported noble metal catalysts in supercritical water**. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 3, p. 1245-1251, 2011.

SCHMIEDER, H et al. **Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 17, n. 2, p. 145-153, 2000.

SEALOCK JR, L. J; ELLIOTT, D. C. **Method for the catalytic conversion of lignocellulosic materials**. U.S. Patent n. 5,019,135, 28 maio 1991.

SEN, R et al. **Synthesis and characterization of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles prepared by sol-gel method**. Materials Today: Proceedings, v. 2, n. 4-5, p. 3750-3757, 2015.

SHAW, R. W. **Supercritical water a medium for chemistry**. Chemical Engineering News, v. 69, p. 26-39, 1991.

SHEIKHDAVOODI, M. J et al. **Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water; evaluation of alkali catalysts for maximum hydrogen production**. Journal of the Energy Institute, v. 88, n. 4, p. 450-458, 2015.

SHIRAI, M et al. **Supercritical water gasification of ethanol production waste over graphite supported ruthenium catalyst**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 388, p. 148-153, 2014.

SHIMADZU. **Fabricante de instrumentos de medição, de precisão e equipamentos médicos**. Disponível em < <https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l/features.html#415-1>>. Acessado em: 29 mai. 2020.

SILVA, L. P. C et al. **Preparation of CuO/ZnO/Nb₂O₅ catalyst for the water-gas shift reaction**. Catalysis Today, 2018.

SIMÕES, A. N et al. **Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini**. Revista Eletrônica de Materiais e Processo, v. 4, n. 2, 2009.

SIMONEIT, B. R. T. **Hydrothermal effects on organic matter-high vs low temperature components**. Organic geochemistry, v. 6, p. 857-864, 1984.

SINAČ, A; KRUSE, A; RATHERT, J. **Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 43, n. 2, p. 502-508, 2004.

SIVASANGAR, S et al. **Supercritical water gasification of empty fruit bunches from oil palm for hydrogen production**. Fuel, v. 143, p. 563-569, 2015.

SINVAKUMAR, P et al. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 2204-2207, 2011.

STILLINGER, F. H; RAHMAN, A. **Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics**. *The Journal of chemical physics*, v. 57, n. 3, p. 1281-1292, 1972.

SU, H et al. **Catalytic gasification of food waste in supercritical water over La promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for enhancing H₂ production**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 1, p. 553-564, 2020.

SUSANTI, R. F et al. **High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 16, p. 11677-11690, 2012.

TAPAH, B. F. **Processing of organic waste by catalytic supercritical water gasification**. 2014. Tese de Doutorado. University of Birmingham.

THANG, P. D.; RIJNDERS, G; BLANK, D. H. A. **Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 295, n. 3, p. 251-256, 2005.

THOMMES, et al. (2015). **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), p. 1051-1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TIONG, L et al. **Catalytic supercritical water gasification of microalgae: Comparison of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda***. *The Journal of supercritical fluids*, v. 107, p. 408-413, 2016.

VENUGOPAL, A.; SCURRELL, M., S. **Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction**. *Appl. Catal. A*, v. 258, p. 241-249, 2004.

WALDNER, M. H; VOGEL, F. **Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification**. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 13, p. 4543-4551, 2005.

WALDNER, M. H. **Catalytic hydrothermal gasification of biomass for the production of synthetic natural gas**. 2007. Tese de Doutorado. ETH Zurich.

WANG, Z et al. **Structural characterization of the thermal extracts of lignite**. *Fuel processing technology*, v. 120, p. 8-15, 2014.

WATANABE, M., INOMATA, H., ARAI, K. **"Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water."** *Biomass Bioenergy*, v. 22, p. 405-410, 2002.

WILLIAMS, P. T; ONWUDILI, J. **Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: a model biomass compound.** Industrial & engineering chemistry research, v. 44, n. 23, p. 8739-8749, 2005.

WILLIAMS, P. T; ONWUDILI, J. **Subcritical and supercritical water gasification of cellulose, starch, glucose, and biomass waste.** Energy & Fuels, v. 20, n. 3, p. 1259-1265, 2006.

WITHAG, J. A. M et al. **System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water-a thermodynamic analysis.** The Journal of supercritical fluids, v. 61, p. 157-166, 2012.

YAKABOYLU, O et al. **Supercritical water gasification of biomass: An integrated kinetic model for the prediction of product compounds.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, n. 33, p. 8100-8112, 2015.

YAMAGUCHI, A et al. **Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water.** Catalysis Today, v. 146, n. 1-2, p. 192-195, 2009.

YAN, Q; GUO, L; LU, Y. **Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water.** Energy Conversion and Management, v.47, n. 11-12, p. 1515-128, Jul 2006.

YANIK, J et al. **Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 17, p. 4520-4526, 2008.

YILDIRIR, E; ONWUDILI, J. A; WILLIAMS, P. T. **Catalytic supercritical water gasification of refuse derived fuel for high energy content fuel gas.** Waste and biomass valorization, v. 8, n. 2, p. 359-367, 2017.

YOSHIDA, T; OSHIMA, Y; MATSUMURA, Y. **Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water.** Biomass and Bioenergy, v. 26, n. 1, p. 71-78, 2004.

YOSHIDA, Y et al. **Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies-position of supercritical water gasification in biomass technologies.** Biomass and Bioenergy, v. 25, n. 3, p. 257-272, 2003.

YU, D. et al. **Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water.** Energy Fuels, v. 7, p. 574-581, 1993.

YU, J et al. **Characterization of the liquid intermediates from gasification of lignite in supercritical water: Insights into the gasification process for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 39, p. 17309-17322, 2016.

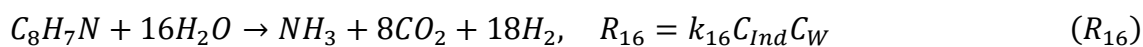
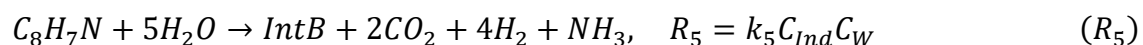
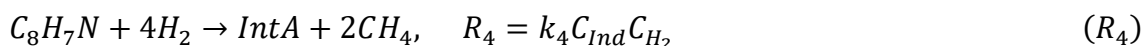
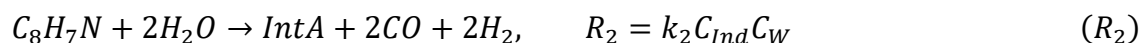
ZAINAL, Z.A. et al. **Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for diferente biomass materials.** Energy Conversion & Management. v.42, p. 1499-1515, 2001.

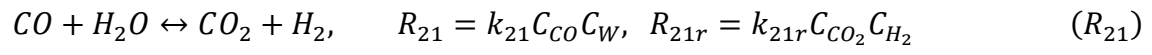
ZHANG, L; CHAMPAGNE, Pscale; XU, C. C. **Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification.** International journal of hydrogen energy, v. 36, n. 16, p. 9591-9601, 2011.

ZHANG, Y; STANGLE, G. C. **Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process.** Journal of materials research, v. 9, n. 8, p. 1997-2004, 1994.

APÊNDICE A – Equações do modelo cinético de Liu et al., (2016)

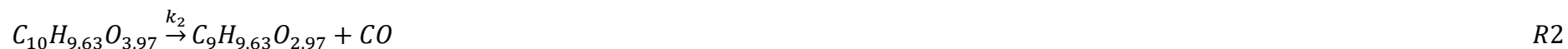
O modelo descreve os produtos gasosos e os mecanismos de transformação do indol, representado por Ind. Foi considerada a formação de dois intermediários (Int A e Int B). As reações a seguir foram as reações consideradas no modelo de Liu et al., (2016). Sendo Int A o intermediário A; Int B o intermediário B; W água; SMP produtos intermediários poliméricos e STP produtos intermediários estáveis.





APÊNDICE B – Equações do Modelo cinético de JIN et al., (2015)

As reações abaixo representam as 7 reações consideradas no modelo cinético de Jin et al., (2015) e as equações do balanço material de cada componente. Sendo $C_{10}H_{9,63}O_{3,97}$, representado por C_s nas equações do balanço material e C_w representa a água.



$$K = \frac{k_f}{k_r} \quad R8$$

$$K_5 = \frac{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} \quad R9$$

$$K_6 = \frac{C_{CH_4} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2}^3} \quad R10$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = 10k_1C_sC_w + k_2C_s - k_5C_{CO}C_w + k_{5i}C_{CO_2}C_{H_2} - k_6C_{CO}C_{H_2} + k_{6i}C_{CH_4}C_{10} \quad R11$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_3C_s + k_5C_{CO}C_w - k_{5i}C_{CO_2}C_{H_2} \quad R12$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_4C_s + k_6C_{CO}C_{H_2O} - k_{6i}C_{CH_4}C_w \quad R13$$

$$\frac{dC_{CH_2}}{dt} = 10.845k_1C_sC_w + k_5C_{CO}C_w - k_{5i}C_{CO_2}C_{H_2} + 3k_{6i}C_{CH_4}C_w - 3k_6C_{CO}C_{H_2} \quad R14$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_1C_sC_w - k_7C_sC_w \quad R15$$

$$\frac{dC_1}{dt} = k_7C_sC_w \quad R16$$

$$\frac{dC_w}{dt} = -5.03k_2C_sC_w - k_5C_{CO}C_w + k_{5i}C_{CO_2}C_{H_2} + k_6C_{CO}C_{H_2} - k_{6i}C_{CH_4}C_w \quad R17$$

APÊNDICE C – Equações do Modelo do equilíbrio químico estequiométrico, de Castelo e Friori (2015)

O modelo é composto por 6 incógnitas, representadas pelas frações molares das 5 espécies gasosas envolvidas, mais o número total de mols gasosos (M_{tot}). Além do equilíbrio químico das reações de deslocamento gás d'água (K_2) e de metanação (K_3), o modelo também envolveu as equações para o balanço elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio, e uma equação que afirma que a soma das frações molares x_j deve ser igual a 1.

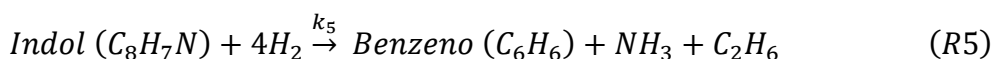
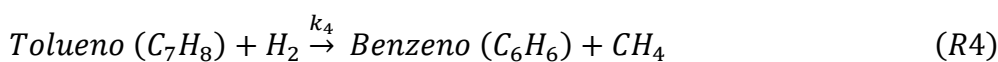
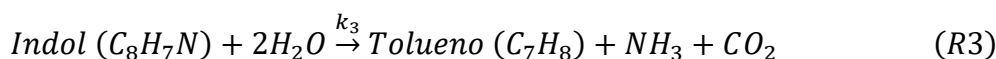
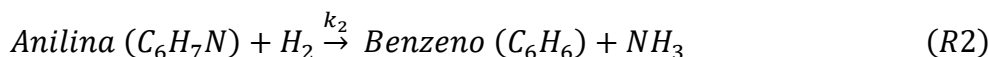
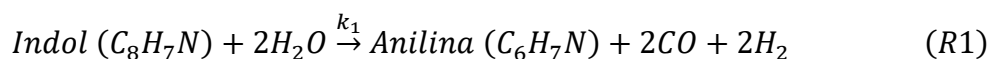
O sistema final foi escrito da seguinte maneira:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{(\varphi x)_{CO_2} (\varphi x)_{H_2}}{(\varphi x)_{CO} (\varphi x)_{H_2O}} \\ K_3 = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-2} \frac{(\varphi x)_{CH_4} (\varphi x)_{H_2O}}{(\varphi x)_{CO} (\varphi x)_{H_2}^3} \\ M_{tot}(x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4}) = M_C \\ M_{tot}(2x_{H_2} + 4x_{CH_4} + 2x_{H_2O}) = M_H \\ M_{tot}(x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O}) = M_O \\ x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{H_2} = 1 \end{array} \right.$$

Onde M_C , M_H e M_O são o número total de mols de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes no sistema.

APÊNDICE D – Equações do Modelo cinético de Guo et al., (2014)

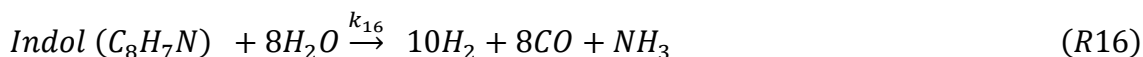
As reações a seguir representam as reações consideradas no modelo cinético de Guo et al., (2014). As cinco primeiras reações envolvem reações de moléculas aromáticas.



Todos os outros produtos líquidos intermediários foram agrupados em um único pseudo-componente, que foi denominado de produtos gaseificáveis (*GP*). As reações abaixo representam as reações envolvendo os produtos gaseificáveis (*GP*).



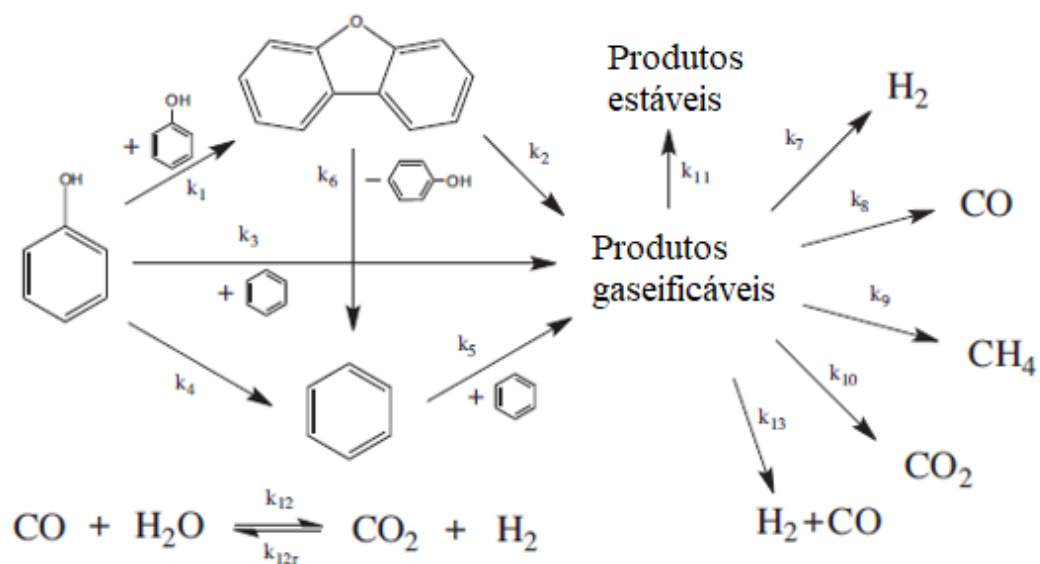
A reação 15 é a decomposição da amônia e as reações 16 e 17 são reforma a vapor do Indol, mostradas abaixo, e a reação de deslocamento água-gás (K_{17}).



$$K_{17} = \frac{k_{17}}{k_{17r}} = \frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{C_{CO} C_{H_2O}}$$

APÊNDICE E – Equações do Modelo Huelsman e Savage (2013)

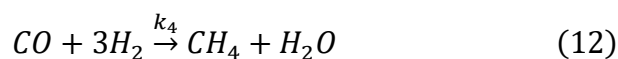
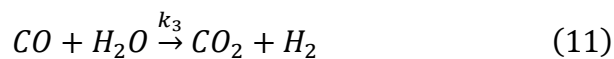
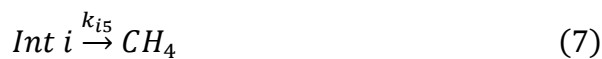
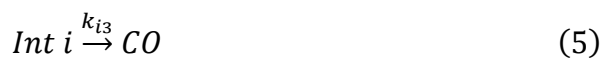
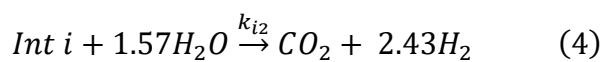
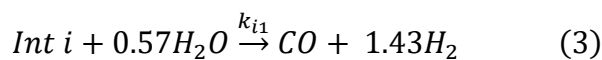
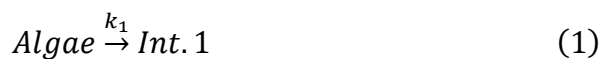
A figura mostra as reações consideradas no modelo de Huelsman e Savage (2013) para gaseificação em água supercrítica do fenol.



Fonte: HUELSMAN; SAVAGE, 2013 (Adaptado)

APÊNDICE F – Equações do Modelo cinético segundo Guan, Wei e Savage (2012)

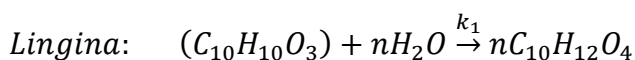
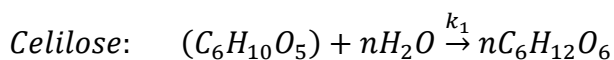
As reações abaixo foram as reações consideradas no modelo cinético segundo Guan, Wei e Savage (2012). Sendo *Int. 1* o intermediário 1 e *Int. 2* o intermediário 2.



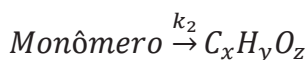
APÊNDICE G – Modelo cinético segundo Resende e Savage (2010)

As reações a seguir foram as reações consideradas no modelo segundo Resende e Savage (2010). Os produtos líquidos intermediários foram agrupados em um único intermediário genérico considerado como $C_xH_yO_z$.

Reação 1. Hidrólise

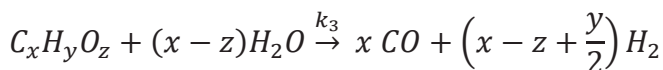


Reação 2. Formação do produto intermediário

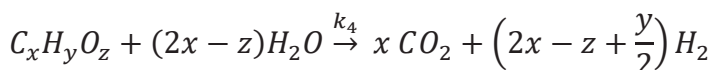


Reação 3 e 4. Reforma a vapor

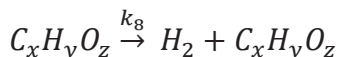
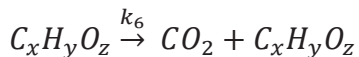
Reforma a vapor incompleta:



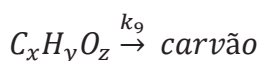
Reforma a vapor completa:



Reações 5 - 8. Decomposição do produto intermediário

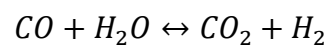


Reação 9. Geração de carvão

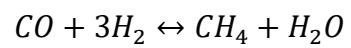


Reações 10 e 11. Reações das espécies gasosas

Deslocamento água-gás:



Metanação:



APÊNDICE H- Código desenvolvido no MATLAB para o modelo cinético proposto

O código do modelo cinético proposto foi desenvolvido no MATLAB com o auxílio de Caique de Azevedo Ferreira, Engenheiro Químico e Mestrando em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para Inovação na UFRB.

PROGRAMA PRINCIPAL

```

%% Programa para obtenção dos parâmetros de reação %%
%% Condicionamento da rotina
clc % limpa a tela
close all % fecha imagens abertas ou outros arquivos abertos
clear all % limpa a memória antes de executar
%% Configuração de pastas
nome_arquivo_matlab = mfilename('fullpath');
[pasta_atual,name] = fileparts(nome_arquivo_matlab);
pasta_graficos = strcat(pasta_atual,'\Graficos\');
teste_pasta_graficos = exist(pasta_graficos);
if teste_pasta_graficos ==0
mkdir(pasta_graficos)
end

%% Dados sobre os componentes, temperaturas, parâmetros e tempos
tempos_residencia = {'30 min', '45 min', '60 min'};
% temperaturas = {'450°C','500°C'};
temperaturas = {'450°C','500°C'};
componentes = {'CO','CO2','CH4', 'H2', 'H2O','Intermediário', 'Monômeros', 'Eucalipto',
'Coque'};
parametros = {'K1','K2','K3', 'K4', 'K5','K6', 'K7', 'K8', 'K9', 'K10f','K11f'};
componentes_analise = {'CO','CO2','CH4', 'H2'};
vetor_tempos_residencia = [30 45 60]';
% vetor_temperaturas = [450 500];
vetor_temperaturas = [450 500];
parametros_intermediarios = [6, 6, 1]; % Define o intermediário, que é o fenol C6H6O
R=8.314; %kJ/mol^-1.K
%% Dados experimentais das concentrações em diferentes temperaturas e tempos
% CO CO2 CH4 H2 H2O | CO CO2 CH4 H2 H2O | CO CO2 CH4 H2 H2O
matriz_concentracoes_experimentais_temperatura2 = [0.0339 0.2592 0.0665
0.0384 0.0008 ; 0.0291 0.2427 0.0755 0.0422 0.0011 ;
0.0253 0.2285 0.0881 0.0509 0.0012]';% Em mol/L
matriz_concentracoes_experimentais_temperatura3 = [0.0370 0.3236 0.1581
0.0754 0.0007 ; 0.0251 0.3136 0.1526 0.0813 0.0009;
0.0143 0.2979 0.1485 0.0835 0.0011]';% Em mol/L
% C_exp_T1 = matriz_concentracoes_experimentais_temperatura1;
C_exp_T2 = matriz_concentracoes_experimentais_temperatura2;
C_exp_T3 = matriz_concentracoes_experimentais_temperatura3;

```

```

% matriz_concentracoes_experimentais_temperatura =
{C_exp_T1,C_exp_T2,C_exp_T3};
matriz_concentracoes_experimentais_temperatura = {C_exp_T2,C_exp_T3};
%% Estimativa inicial dos parâmetros e configuração de busca
estimativa_inicial_parametrosK = 1*[0.998 0.2108 2.07*10^-5 2.69*10^-4 7.63*10^-5
2.73*10^-6 0.00483 5.78*10^-8 0.0235 6.44*10^-4 2.48*10^-4; 1.51 0.708 2.07*10^-5
2.69*10^-4 7.63*10^-5 2.73*10^-6 0.00483 5.78*10^-8 0.0235 3.44*10^-4 7.71*10^-
4]';

% estimativa_inicial_parametrosK = 1.125*ones(length(parametros),length
(temperaturas));
% estimativa_inicial_parametrosK = 3.346*[70 0.006792 0.26947 14.6369 0.23147
0.05867
0.809855 0.03613 0.7694 0.5199 0.1310; 0.1219 0.0681 0.1273 0.0886 0.550 1.20e-3
0.347
1 2 3 0.01]';
limite_inferior_vetor_K = 0.00000001*ones(length(parametros),1); % Limites de busca
inferior
limite_superior_vetor_K = 0.35*[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]; % Limites de busca superior
options = optimoptions(@fmincon,'Algorithm','sqp','Display','final');
options.Algorithm = 'interior-point'; options.MaxFunctionEvaluations = 100000;
options.StepTolerance= 1.0000e-35; options.MaxIterations= 30000; options.
CheckGradients = true;options.ConstraintTolerance = 1.0000e-35;
% options.Algorithm = 'sqp'; options.MaxFunctionEvaluations = 10000; options.
StepTolerance= 1.0000e-14; options.MaxIterations= 3000;
options.HessianApproximation =
'lbfgs'; options.CheckGradients = true;options.ConstraintTolerance = 1.0000e-16;
%% Pré alocação de dados
matriz_vetor_K_estimado = ones(length(parametros),length(temperaturas));
quantidade_temperaturas = size(temperaturas);
%% Valores iniciais das concentrações
valores_iniciais_concentracao = [0 0 0 0 5.02 0.949 0.949 4.52 0]'; % Em mol/L
% MONOMERO = Glicose/Xilose/Lignina
% conc_monomero = ones(1,length(temperaturas));
% conc_h2o = ones(1,length(temperaturas));
% conc_biomassa = ones(1,length(temperaturas));

global contador
%% Estimação e validação de dados
for i = 1:length(vetor_temperaturas)
contador = 1;
estimativa_inicial = estimativa_inicial_parametrosK(:,i);
dados_experimentais = matriz_concentracoes_experimentais_temperatura{i};
temperaturas = vetor_temperaturas(i);
[vetor_K_estimado, resultados_FO(i)] = fmincon(@(vetor_K) funcao_objetivo
(vetor_K,valores_iniciais_concentracao,dados_experimentais(1:4,:),
vetor_tempos_residencia,temperaturas,parametros_intermediarios,estimativa_inicial,[],
[],[],[],limite_inferior_vetor_K ,limite_superior_vetor_K,[],options);
[valor , matrizes_concentraccoes_calculadas{i}] =funcao_objetivo(vetor_K_estimado,

```

```

valores_iniciais_concentracao,dados_experimentais(1:4,:),vetor_tempos_residencia,
temperaturas,parametros_intermediarios);
matriz_vetor_K_estimado(:,i) = vetor_K_estimado;
tempo = [0:0.1:60];
% [eixo_tempo, eixo_concentracoes] = ode45(@(t,y)sistema_edos(t,y,
vetor_K_estimado,temperatura,parametros_intermediarios),tempo',
valores_iniciais_concentracao);
[eixo_tempo, eixo_concentracoes] = ode15s(@(t,y)sistema_edos(t,y,vetor_K_estimado,
temperaturas,parametros_intermediarios),tempo', valores_iniciais_concentracao);
% plotagem do gráfico da dinâmica das concentrações
tamanho = length(componentes_analise);
cor = {'r','g','b','m'};
grafico = figure(1);
for k = 1:tamanho % Dados experimentais
plot(vetor_tempos_residencia',dados_experimentais(k,:), '^','color',cor{k})
hold on
end

legend(componentes_analise)
for k = 1:tamanho % Dados simulados
plot(eixo_tempo, eixo_concentracoes(:,k), '-','color',cor{k})
hold on
end
xlabel('$t \text{ : (min)}$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
ylabel('$C \text{ : (mol} \cdot L^{-1})$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
nome_grafico= strcat(pasta_graficos, 'Analise_', '_dinamica_concentracoes.fig');
savefig(grafico,nome_grafico)
close(grafico)
conc_intermediario(:,i) = eixo_concentracoes(:,6);
conc_monomero(:,i) = eixo_concentracoes(:,7);
conc_biomassa(:,i) = eixo_concentracoes(:,8);
conc_coque(:,i) = eixo_concentracoes(:,9);
matriz_concentracao_calc = matrizes_concentraccoes_calculadas{i};

if i == 1
erro_abs_concentracao_temp1 = abs(matriz_concentracao_calc -
dados_experimentais(1:tamanho,:));
erro_rel_concentracao_temp1 = 100*abs(matriz_concentracao_calc -
dados_experimentais(1:tamanho,:))./dados_experimentais(1:tamanho,:);
else
erro_abs_concentracao_temp2 = abs(matriz_concentracao_calc -
dados_experimentais(1:tamanho,:));
erro_rel_concentracao_temp2 = 100*abs(matriz_concentracao_calc -
dados_experimentais(1:tamanho,:))./dados_experimentais(1:tamanho,:);
end

% grafico2 = figure(2);
% for k = 1:length(vetor_temperaturas) % Dados experimentais
% plot(vetor_temperaturas(k)*ones(1,tamanho),matriz_concentracao_calc(:,

```



```

k),'x','color',cor{k})
% hold on
% end
% legend(componentes_analise)
% for k = 1:length(vetor_temperaturas) % Dados simulados
% plot(vetor_temperaturas(k)*ones(1,tamanho), dados_experimentais(1:tamanho,
k),'^','color',cor{k})
% hold on
% end
% xlabel('$T \: ({}^{\circ} C)$','fontsize',14,'Interpreter','latex')
% ylabel('$C \: (mol\cdot L^{-1})$','fontsize',14,'Interpreter','latex')
% nome_grafico= strcat(pasta_graficos,'Analise_',tempos_residencia
{i},'dinamica_concentracoes.fig');
% savefig(grafico2,nome_grafico)
% close(grafico2)
end

global contador
% Cálculo das energias de ativação
for k = 1:length(parametros)
eixo_x = (vetor_temperaturas+273.15).^(-1); % 1/T (K-1)
eixo_y = log(matriz_vetor_K_estimado(k,:)); % ln(K)
% Regressao e cálculo de R2
% Realiza a regressão com cada ordem de reação, utilizando o
% intervalo escolhido
regressao{k} = fitlm(eixo_x,eixo_y);
R_quadrado_ajustado(k) = regressao{k}.Rsquared.Adjusted;
coeficientes_reta = regressao{k}.Coefficients.Estimate;
vetor_pre_exponencial(k) = exp(coeficientes_reta(1));
vetor_ativacao(k) = R*abs(coeficientes_reta(2));

end
K10r = matriz_vetor_K_estimado(10,:)/3.66;
K11r = matriz_vetor_K_estimado(11,:)/3.26;

fprintf('----- Dados a esimação -----\n')
fprintf(' Ea (kj/mol) A(1/s) R2\n')
tabela_info_reta = [num2cell(vetor_ativacao/1000) num2cell(vetor_pre_exponencial')
num2cell(R_quadrado_ajustado) ];
disp(tabela_info_reta)

figure(1);
plot(eixo_tempo, conc_intermediario(:,1),'-')
hold on
plot(eixo_tempo, conc_intermediario(:,2),'-')
hold on
legend('450 °C','500 °C')
title('Intermediário em função do tempo')
xlabel('$t \: (min)$','fontsize',14,'Interpreter','latex')

```

```
ylabel('$C \text{: (mol}\cdot\text{L}^{-1})$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
```

```
figure(2);
plot(eixo_tempo, conc_monomero(:,1), '-')
hold on
plot(eixo_tempo, conc_monomero(:,2), '-')
legend('450 °C', '500 °C')
title('Monômero em função do tempo')
xlabel('$t \text{: (min)}$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
ylabel('$C \text{: (mol}\cdot\text{L}^{-1})$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
```

```
figure(3);
plot(eixo_tempo, conc_biomassa(:,1), '-')
hold on
plot(eixo_tempo, conc_biomassa(:,2), '-')
hold on
legend('450 °C', '500 °C')
title('Biomassa em função do tempo')
xlabel('$t \text{: (min)}$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
ylabel('$C \text{: (mol}\cdot\text{L}^{-1})$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
```

```
figure(4);
plot(eixo_tempo, conc_coque(:,1), '-')
hold on
plot(eixo_tempo, conc_coque(:,2), '-')
hold on
legend('450 °C', '500 °C')
title('Coque em função do tempo')
xlabel('$t \text{: (min)}$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
ylabel('$C \text{: (mol}\cdot\text{L}^{-1})$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
```

```
figure(5);
plot(eixo_tempo, conc_intermediario(:,2), '-')
hold on
plot(eixo_tempo, conc_coque(:,2), '-')
hold on
legend('Intermediário', 'Coque')
title('Intermediário e Coque em função do tempo')
xlabel('$t \text{: (min)}$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
ylabel('$C \text{: (mol}\cdot\text{L}^{-1})$', 'fontsize', 14, 'Interpreter', 'latex')
```

SISTEMA DE EDO

```
function dCdt = sistema_edos(t,y,parametrosK, temperaturas,
parametros_intermediarios)
```

%SISTEMA_EDOS rotina responsável por simular o comportamento das %
concentrações em função do To

K10 K11 T

Cco = y(1); Cco2 = y(2);

Cch4 = y(3); Ch2 = y(4);

Ch2o = y(5); Cint = y(6);

Cmonomeros = y(7); Ceucalipto = y(8);

Ccoque = y(9);

T = temperaturas+273.15;

x = parametros_intermediarios(1);

y = parametros_intermediarios(2);

z = parametros_intermediarios(3);

K1 = parametrosK(1); K2 = parametrosK(2);

K3 = parametrosK(3); K4 = parametrosK(4);

K5 = parametrosK(5); K6 = parametrosK(6);

K7 = parametrosK(7); K8 = parametrosK(8);

K9 = parametrosK(9); K10f = parametrosK(10);

K11f = parametrosK(11); %K10r= parametrosK(11);

% K11r= parametrosK(13);

K10 = exp(5870.53/T + 1.86*log(T) + 2.7*10^(-4)*T + 58200/(T^2) - 18.007);

K11 = exp(7082.848/T + -6.567*log(T) + (7.466*10^(-3)/2)*T + ((-2.164*10^(-6))/6)*T^2 + (0.701*10^(-5))/((2*T)^2) + 32.541);

K10r = K10f/K10;

K11r = K11f/K11;

dCcodt = x*K3*Cint*Ch2o + K5*Cint - K10f*Cco*Ch2o + K10r*Cco2*Ch2 -
K11f*Cco*Ch2 + K11r*Cch4*Ch2o;

dCco2dt = x*K4*Cint*Ch2o + K6*Cint + K10f*Cco*Ch2o - K10r*Cco2*Ch2;

dCch4dt = K8*Cint + K11f*Cco*Ch2 - K11r*Cch4*Ch2o;

dCh2dt = (x+y/2-z)*K3*Cint*Ch2o + (2*x+y/2-z)*K4*Cint*Ch2o + K8*Cint +
K10f*Cco*Ch2o - K10r*Cco2*Ch2 - 3*K11f*Cco*Ch2 + 3*K11r*Cch4*Ch2o;

dCh2odt = -K1*Ccavaco*Ch2o - (x-z)*K3*Cint*Ch2o - (2*x-z)*K4*Cint*Ch2o -
K10f*Cco*Ch2o + K10r*Cco2*Ch2 + K11f*Cco*Ch2 - K11r*Cch4*Ch2o;

dCintdt = K2*Cmonomero - K3*Cint*Ch2o - K4*Cint*Ch2o - K9*Cint;

dCmonomerosdt = K1*Ccavaco*Ch2o - K2*Cmonomero;

dCcavacodt = -K1*Ccavaco*Ch2o;

dCcoquedt = x*K9*Cint;

```
dCdt = [dCcodt dCco2dt dCch4dt dCh2dt dCh2odt dCintdt dCmonerosdt
dCeucaliptodt dCcoquedt]';
```

```
end
```

FUNÇÃO OBJETIVO

```
function [FO, matriz_concentracoes_calculadas] = funcao_objetivo(vetor_K,
valores_iniciais_concentracao, matriz_concentracoes_experimentais,
vetor_tempos_residencia, temperaturas, parametros_intermediarios)
```

```
%FUNCAO_OBJETIVO função objetivo baseado no somatório no quadrado dos erros
```

```
global contador matriz_FO matriz_K
quantidade_tempos = length(vetor_tempos_residencia);
dimensoes_matriz_experimental = size(matriz_concentracoes_experimentais);
quantidade_concentracoes = dimensoes_matriz_experimental(1);
matriz_concentracoes_calculadas = zeros(size(matriz_concentracoes_experimentais));
vetor_FO = zeros(quantidade_concentracoes,1);
```

```
% Simulação do comportamento das concentrações em função do tempo,
% baseado no valor dado do vetor das concentrações
% [eixo_tempo, eixo_concentracoes] = ode15s(@(t,y) sistema_edos(t,y, vetor_K,
parametros_intermediarios), [0 60], valores_iniciais_concentracao);
```

```
[eixo_tempo, eixo_concentracoes] = ode15s(@(t,y) sistema_edos(t,y, vetor_K,
temperaturas, parametros_intermediarios), [0 60], valores_iniciais_concentracao);
```

```
for j = 1:quantidade_tempos
```

```
tempo = vetor_tempos_residencia(j);
```

```
interpolacao_concentracoes = interp1(eixo_tempo, eixo_concentracoes, tempo); %
```

```
Obtem os valores das concentrações nos tempos experimentais
```

```
vetor_calculado_linha = interpolacao_concentracoes(1:4);
```

```
matriz_concentracoes_calculadas(:,j) = vetor_calculado_linha';
```

```
end
```

```
for i = 1:quantidade_concentracoes
```

```
vetor_experimental_concentracoes = matriz_concentracoes_experimentais(i,:);
```

```
vetor_calculado_concentracoes = matriz_concentracoes_calculadas(i,:);
```

```
vetor_diferenca_calc_exp = vetor_calculado_concentracoes -
```

```
vetor_experimental_concentracoes; % Calcula os erros experimentais de cada uma das
concentrações
```

```
vetor_media_calc_exp = ((vetor_calculado_concentracoes +
vetor_experimental_concentracoes)/2);
```

```
funcao_objetivo = vetor_diferenca_calc_exp./vetor_media_calc_exp;
```

```
vetor_FO(i) = vetor_diferenca_calc_exp.*vetor_diferenca_calc_exp'; % Calcula o
quadrado dos erros experimentais de cada uma das concentrações
```

```
% vetor_FO(i) = funcao_objetivo.*funcao_objetivo'; % Calcula o quadrado dos
erros experimentais de cada uma das concentrações
```

```
end
```

```
FO = sum(vetor_FO); % Realiza o somatório dos quadrados dos erros experimentais.
```

```
Este somatório deve-se aproximar de zero. Caso contrário a otimização  
% irá chutar novos valores de K para encontrar valores de concentrações  
% que possuam erros experimentais iguais a zero  
matriz_FO(:,contador) = FO;  
matriz_K(:,contador) = vetor_K;  
contador = contador+1  
vetor_K;  
end
```

APÊNDICE I – Tabela das estimativas iniciais dos parâmetros

Temperatura	Monômero	k₁	k₂	k₃	k₄	k₅	k₆	k₇	k₈	k₉	k₁₀	k₁₁
450°C	Xilose	0,998	0,2108	2,07E-05	2,69E-04	7,63E-05	2,73E-06	4,83E-03	5,78E-08	2,35E-02	6,44E-04	2,48E-04
	Glicose	0,998	0,2108	2,07E-05	2,69E-04	7,63E-05	2,73E-06	4,83E-03	5,78E-08	2,35E-02	5,85E-04	3,48E-04
	Lignina	0,998	0,2108	2,07E-05	2,69E-04	7,63E-05	2,73E-06	4,83E-03	5,78E-08	2,35E-02	5,44E-04	2,48E-04
500 °C	Xilose	1,51	0,708	2,05E-05	2,69E-03	7,63E-05	2,73E-04	4,83E-03	5,78E-08	2,35E-02	3,44E-04	7,71E-04
	Glicose	1,51	0,708	2,05E-05	2,69E-03	7,63E-05	2,73E-04	4,83E-03	5,78E-08	2,35E-02	6,44E-04	7,71E-04
	Lignina	1,51	0,708	2,05E-05	2,69E-03	7,63E-05	2,73E-04	4,83E-03	5,78E-08	2,35E-02	6,44E-04	7,71E-04

