

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



OXIDAÇÃO ÚMIDA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: TRATAMENTO DE EFLUENTES E PRODUÇÃO DE H₂ A PARTIR DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E URBANOS

Leandro Ferreira Pinto
Engenheiro Químico, UFAL, 2008
Mestre em Engenharia Química, UFPR, 2011

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientadores:
Profa. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado (DEQ/UEM)
Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza (PPGEQ/UFPR)

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR, Brasil

Agosto de 2014

Nº 034 – Vol. II

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos vinte e cinco dias do mês de agosto do ano de dois mil e quatorze, às quatorze horas, na Sala 109 do Bloco D90, no Campus Universitário, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pelo Conselho Acadêmico do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, nomeada pela Resolução nº 134/14-PEQ e composta pelos Professores Doutores Lúcio Cardozo Filho do DEQ/UEM (Orientador/Presidente); Nádia Regina Camargo Fernandes Machado do DEQ/UEM (Coorientadora); Cláudio Dariva do NUESC/UNIT (Membro); Elton Franceschi do PEP/UNIT (Membro); Christian Gonçalves Alonso do IQ/UFG (Membro), e Célia Regina Granhen Tavares do DEQ/UEM (Membro). A reunião teve por objetivo julgar o trabalho do candidato **Leandro Ferreira Pinto** do Curso de Doutorado em Engenharia Química do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, sob o título "**Gaseificação em Água Supercrítica: Tratamento de Efluentes e Produção de H₂ a partir de Efluentes Industriais e Urbanos**". Os trabalhos foram iniciados pelo Professor Doutor Lúcio Cardozo Filho, Presidente da Banca Examinadora. A seguir foi dada a palavra ao candidato para uma exposição oral de seu trabalho, no tempo de cinquenta minutos. Após, iniciou-se a arguição pelos Professores Doutores Elton Franceschi, Christian G. Alonso,

Cláudio Dariva e Célia Regina G. Tavares, Nádia R. C. F. Machado

por último o presidente da sessão. A Banca Examinadora adotou a sistemática de arguição e resposta. Terminada a arguição, procedeu-se ao julgamento do trabalho. Em seguida a Banca Examinadora proclamou o candidato Leandro. A homologação do resultado, bem como a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química dar-se-ão quando cumpridos os requisitos do Art. 49 da Resolução nº 019/05-CEP. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente Ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. Maringá, 25 de agosto de 2014.

Prof. Lúcio Cardozo Filho - Orientador/Presidente Lucio Cardozo Filho

Prof^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado - Coorientadora Nádia Regina C. Fernandes Machado

Prof. Cláudio Dariva - Membro Cláudio Dariva

Prof. Elton Franceschi - Membro Elton Franceschi

Prof. Christian Gonçalves Alonso - Membro Christian Gonçalves Alonso

Prof^a Célia Regina Granhen Tavares - Membro Célia Regina Granhen Tavares

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

P659o Pinto, Leandro Ferreira
Oxidação úmida em condições supercríticas:
tratamento de efluentes e produção de H₂ a partir de
efluentes industriais e urbanos / Leandro Ferreira
Pinto. -- Maringá, 2014.
142 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo
Fernandes Machado.

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2014.

1. Hidrogênio - Produção. 2. Água supercrítica -
Degradação de efluentes. 3. Gaseificação. 4. Lactose
- Simulação. 5. Soro de leite. 6. Lixiviado -
Tratamento de efluente - Maringá (PR). 7. Energia
renovável - Efluente Soro de leite. I. Cardozo
Filho, Lúcio, orient. II. Machado, Nádia Regina
Camargo Fernandes, coorient. III. Corazza, Marcos
Lúcio, coorient. IV. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. V. Título.

CDD 21.ed. 660.29

MN-001998

OXIDAÇÃO ÚMIDA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: TRATAMENTO DE EFLUENTES E PRODUÇÃO DE H₂ A PARTIR DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E URBANOS

AUTOR: LEANDRO FERREIRA PINTO

ORIENTADOR: PROF. Dr. LÚCIO CARDOZO FILHO

COORIENTADORES:

PROFa. DRa. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO

PROF. DR. MARCOS LÚCIO CORAZZA

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP
87020-900, Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

Este trabalho reporta novos dados experimentais da produção de H₂ e redução de COT (carbono orgânico total) através da gaseificação da lactose (efluente sintético) e soro de leite (efluente real) em água supercrítica com ou sem a presença de catalisadores (NaOH, KOH e Na₂CO₃) ou oxidantes (H₂O₂ e t-BHP) em um reator de fluxo contínuo, construído em Inconel 625. Para o efluente sintético (lactose) foram realizadas reações em uma faixa de temperatura de 550 °C a 700 °C, pressão de 225 bar, concentrações de lactose na faixa de 5 g.L⁻¹ a 25 g.L⁻¹, fluxos de alimentação de 5 g.min⁻¹ e 7 g.min⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos. A melhor condição de produção de H₂ (700 °C e 5 g.L⁻¹) apresentou rendimento de ≈ 4,5 (mol de H₂/mol de lactose) e redução de COT de ≈ 95%. Contudo, a pior condição (550 °C e 25 g.L⁻¹) apresentou rendimentos de ≈ 0,5 (mol de H₂/mol de lactose) e redução de COT de ≈ 50%. Nessa condição operacional a utilização de catalisadores ou oxidantes elevou esses rendimentos de ≈ 0,5 até ≈ 5,0 (mol de H₂/mol de lactose), como também aumentou a redução do COT para ≈ 97%. De maneira geral, o aumento da temperatura elevou as quantidades de H₂ e diminuiu as quantidades de CO. Ou seja, a razão H₂/CO se eleva com o aumento da temperatura e diminuição da concentração de lactose. Para as reações envolvendo soro de leite a gaseificação apresentou frações molares dos gases formados superiores aos dados obtidos para as reações com lactose. Os gases produzidos são majoritariamente o H₂ e o CO₂ e mínimas quantidades de CO e CH₄. No entanto, o comportamento da produção desses gases é coerente para ambos os efluentes (real ou sintético). A vazão mássica dos gases produzidos representa 60-65% da vazão mássica de entrada do soro de leite. Sendo o

restante constituído por coque formado no reator e pelo efluente tratado. A eficiência do tratamento do soro de leite, em relação a diminuição do carbono orgânico total (COT), passou de 5259 mg.L⁻¹ para 421 mg.L⁻¹, alcançando 85% de redução. Além das reações de gaseificação da lactose e soro de leite foram realizadas reações de oxidação de lixiviados (lixiviado), tendo como objetivo a degradação do mesmo. A aplicação da oxidação supercrítica em amostras de lixiviados apresentou satisfatória eficácia na redução dos parâmetros físico-químicos de DQO, COT, turbidez, cor e absorvância. A manipulação da vazão de alimentação (6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹), temperatura (550 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C) e pressão (150 bar e 225 bar) permitiram a obtenção de elevados níveis de degradação do efluente, alcançando valores próximos aos 100%. Como esperado, os níveis de redução dos parâmetros físico-químicos foram crescentemente alterados com a elevação da temperatura. Ou seja, quanto maior a temperatura, maior o nível de degradação. Entre as vazões estudadas não foram observadas significativas melhoras de performance, pois, as duas vazões apresentaram resultados semelhantes. Diferentemente da vazão, a pressão apresentou diferença nos resultados de redução da DQO, com uma diferença de aproximadamente 11% entre uma pressão e outra. Além da degradação do efluente, foi observada a formação de gases, principalmente o CO₂. No entanto, a quantidade de gás produzido é insignificante quando comparado à produção de gás formada nas reações de gaseificação da lactose/soro de leite. De maneira geral, a gaseificação em água supercrítica de efluentes de laticínios e águas residuais (lixiviados) é uma alternativa eficiente para o aproveitamento energético, no sentido da produção de gases, principalmente o H₂, e para o tratamento de efluentes. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho agregam informações de elevada importância para implantação de unidades de tratamento de efluentes e produção de hidrogênio a partir do emprego da gaseificação/oxidação em água supercrítica. A aplicação dessa tecnologia implica na solução de problemas das esferas energética e ambiental. Na esfera energética, essa tecnologia apresenta impacto direto, produzindo energia a partir de biomassas. Na esfera ambiental, a tecnologia se propõe à destruição eficiente de resíduos industriais e águas residuais (lixiviados) que impactam sobre o custo social, ambiental e da saúde pública.

Palavras-chave: Água supercrítica, Gasificação, Lactose, Soro de leite, Lixiviados, Hidrogênio, Degradação, Energia renovável.

HUMID OXIDATION IN CONDITIONS SUPERCRITICAL: WASTEWATER TREATMENT AND PRODUCTION OF H₂ FROM INDUSTRIAL WASTE AND WASTEWATER.

AUTHOR: LEANDRO FERREIRA PINTO

SUPERVISORS: PROF. Dr. LÚCIO CARDOZO FILHO

PROFa. DRa. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

MACHADO

PROF. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA

Ph.D. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, BL E-46-09, CEP 87020-900, Maringá – PR, Brazil.

SUMMARY

This work reports, new experimental data production of H₂ and reduction of TOC (total organic carbon) from the gasification of lactose (synthetic wastewater) and whey (actual effluent) in supercritical water with or without the presence of catalysts (NaOH, KOH and Na₂CO₃) or oxidizing (H₂O₂ and t-BHP) in a continuous flow reactor, built in Inconel 625. For the synthetic effluent (lactose) Reactions were carried out in a temperature range of 550 °C-700 °C, pressure 225 bar, lactose concentrations in the range of 5 g.L⁻¹ - 25 g.L⁻¹, feed streams of 5 g.min⁻¹ and 7 g.min⁻¹ and reaction time of 30 minutes. The optimum condition for the production of H₂ (700 °C and 0.5%) had a yield of ≈ 4.5 (mol H₂/mol lactose) and TOC reduction of ≈ 95%. However, the worst condition (550 °C and 25 g.L⁻¹) had incomes of ≈ 0.5 (mol H₂/mol lactose) and TOC reduction of ≈ 50%. In this operating condition the use of these catalysts or oxidizing increased yields of ≈ 0.5 to ≈ 5.0 (mol H₂/mol lactose) as well as the reduction of TOC increased to ≈ 97%. In general, increasing the temperature increased quantities of H₂ and CO decrease the amount. That is, the H₂/CO ratio increases with increasing temperature and decrease in lactose concentration. For reactions involving whey gasification showed higher molar fractions of the data obtained for the reactions with lactose formed gases. The gases produced are mostly H₂ and CO₂ and trace amounts of CO and CH₄. However, the behavior of the production of these gases is consistent for both effluents (real or synthetic). The mass flow rate of the produced gas is 60-65% of the mass flow rate of entry of whey. The remainder consisting of coke formed in the reactor and the treated effluent. The efficiency of treatment of whey, for lowering total organic carbon (TOC) decreased from 5259 mg.L⁻¹ to 421 mg.L⁻¹, reaching 85% reduction. In addition to the gasification reactions of lactose and

whey oxidation of leachate (leachate) were performed, aiming to soil degradation. The application of supercritical oxidation of leachate samples showed satisfactory efficacy in reducing the physical and chemical parameters of COD, TOC, turbidity, color and absorbance. The manipulation of the feed flow (6 g.min⁻¹ and 12 g.min⁻¹), temperature (550 °C, 600 °C, 650 °C and 700 °C) and pressure (150 bar and 225 bar) allowed the achievement of high levels of degradation of the effluent reaching values close to 100%. As expected, the levels of reduction of physical-chemical parameters were increasingly altered with increasing temperature. That is, the higher the temperature, the higher the level of degradation. Among the flows studied no significant performance improvements were observed, as the two flow rates showed similar results. Unlike the flow, the pressure difference in the results presented for the reduction of COD, with a difference of approximately 11% between one and another pressure. In addition to the degradation of the effluent, the formation of gases, mainly CO₂ was observed. However, the amount of gas produced is negligible when compared to the production of gas formed in the gasification reactions of lactose/milk whey. In general, in supercritical water gasification dairy effluent and waste water (leachate) is an efficient alternative to energy production, for the production of gases, particularly H₂ and for effluent treatment. Thus, the results obtained in this study add information of relevance and importance to deploying units wastewater treatment and hydrogen production from the use of gasification/oxidation in supercritical water. The application of this technology involves the solution of problems in energy and environmental scope. Energy in scope, this technology has a direct impact, producing energy from biomass. Environmental scope, technology is proposed for the efficient destruction of industrial waste and wastewater (leachate) that impact on the environmental and social cost of public health.

Keywords: Supercritical water, Gasification, Lactose, Whey, Leached, Hydrogen, Degradation, Renewable Energy.

DEDICATÓRIA

A Deus.

A minha amada esposa Emily Borges,
pelo amor e companheirismo dedicados a
mim incondicionalmente em todos os
momentos.

A minha avó Maria e ao meu tio Severino
(in memoriam).

A minha família pelo amor, carinho e
apoio dado durante todas as etapas de
minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por colocar na minha vida tantas pessoas especiais e oportunidades tão únicas.

À minha esposa, Emily de Borges, pelo carinho que tem por mim, pela dedicação, amor, paciência incentivo e compreensão. Muito devo a você por alcançar esse objetivo.

Ao professor Lucio Cardozo Filho, meus sinceros agradecimentos, não apenas pela orientação, apoio e ensinamentos demonstrados na elaboração deste trabalho, mas também pelo incentivo, confiança e amizade nesses anos de convivência, que tanto contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

À minha família pelo amor e compreensão dedicados a mim, mesmo estando ausente por tanto tempo.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e concessão de bolsa.

Ao amigo Willyan Giufrida, que por muitas vezes dedicou seu tempo para me auxiliar a solucionar vários problemas obtidos em nossos equipamentos e aparatos experimentais, além claro, do companheirismo dedicado durante o período em que trabalhamos juntos.

Aos amigos Andreia Zanette, Jéssica Lima, Hellen Mazzer, Thiago Leandro, Guilherme Duenhas, André Zuber e Fernando Voll, pela amizade, paciência despendida no convívio diário, pelas incansáveis discussões acadêmicas e pelos momentos de descontração obtidos. Aprendi muito com todos.

Ao amigo Daniel Mantovani pela amizade, bom-humor e por sua alegria que é transmitida sempre com sorriso e uma boa história.

Aos técnicos da oficina do Departamento de Engenharia Química, Donizete Frota, Fernando Queiroz e Sebastião Guerra pelo auxílio diário em solucionar muitos de nossos problemas no laboratório.

A Janaina Franco, Paulo Almeida e Priscila Coldebella pela ajuda na realização das análises físico-químicas dos produtos obtidos nos experimentos.

A professora Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado pela colaboração dada na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Marcos Lúcio Corazza pela colaboração dada na realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UEM.

A Universidade Estadual de Maringá pela estrutura tanto física como profissional disponibilizada aos alunos do PEQ.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	17
1.1. HIPÓTESES	19
1.2. ESTRUTURA DA TESE	21
1.3. OBJETIVOS	22
1.3.1. Geral	22
1.3.2. Específico	22
2.ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1. HIDROGÊNIO	25
2.2. BIOMASSA	26
2.3. ÁGUA SUPERCRÍTICA	28
2.4. PROCESSOS HIDROTÉRMICOS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	31
2.5. MECANISMO DE REAÇÃO NA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	34
2.6. CATÁLISE NA GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA	37
2.6.1. Catálise homogênea	39
2.7. EFEITOS DAS CONDIÇÕES REACIONAIS SOBRE OS PRODUTOS	42
2.7.1. Concentração	42
2.7.2. Temperatura	43
2.7.3. Densidade da água	44
2.8. DESAFIOS OPERACIONAIS DA GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	47
2.8.1. Obstrução do reator	47
2.8.2. Alimentação/bombeamento	47
2.8.3.1. Materiais e corrosão	48
2.8.4. Considerações operacionais	51
2.9. PERCEPÇÃO TERMODINÂMICA NA GASEIFICAÇÃO	52
2.10. APLICAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO/OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA EM EFLUENTES DE LATICÍNIOS E LIXIVIADOS	53
2.10.1. Laticínios	54

2.10.2. Lixiviado-----	56
3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL-----	61
3.1. MATERIAIS -----	62
3.2. APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL -----	62
3.3. ANÁLISES QUÍMICAS -----	65
3.4. RELAÇÕES MATEMÁTICAS PARA ANÁLISES DE PRODUÇÃO DE GASES -----	66
3.5. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO SISTEMA REACIONAL -----	67
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	74
4.2. GASEIFICAÇÃO - LACTOSE-----	74
4.2.1. Produção de Gases-----	74
4.2.1.1. Efeito da temperatura-----	80
4.2.1.2. Efeito da concentração-----	82
4.2.1.3. Efeito do fluxo de alimentação -----	84
4.2.1.5. Análise estatística da produção de gases-----	88
4.2.1.6. Efeito da adição de catalisadores alcalinos-----	93
4.2.1.7. Efeito da adição de oxidantes -----	96
4.2.1.8. Comparação de rendimento de H ₂ de diversas biomassas -	100
4.2.1.9. Análise da razão H ₂ /CO, CO ₂ /CO e CH ₄ /CO-----	102
4.2.2. Redução do COT-----	104
4.2.2.1. Reação não-catalítica-----	104
4.2.2.2. Reação catalítica-----	105
4.2.2.3. Reação oxidativa-----	105
4.2.3. Soro de Leite -----	106
4.3. GASEIFICAÇÃO/OXIDAÇÃO – LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO -----	111
4.3.1.1. Produção de Gases -----	121
5.CONCLUSÕES-----	126
5.1. Considerações e Conclusões-----	126

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 2.1. Comportamento da densidade, produto iônico, constante dielétrica e viscosidade da água pura a 250 bar em função da temperatura, adaptado de Akiya e Savage (2002).	29
Figura 2.2. Regiões de processo hidrotérmico em relação à temperatura e pressão, adaptado de Peterson et al. (2008).	311
Figura 2.3. Decomposição do etanol em água supercrítica em dois caminhos paralelos.....	366
Figura 3.1. Etapas Experimentais.....	62
Figura 3.2. Esquema do aparato experimental de gaseificação supercrítica: 1 - Reservatório da mistura reacional; 2 - Bomba de alta pressão (tipo HPLC); 3 - Pre-aquecedor; 4 - Reator; 5 - Forno bipartido; 6 - Banho Termostatizado; 7 - Condensador; 8 - Manômetro; 9 - Separador de Fases; T1 - Controlador de Temperatura; T2 - Indicador de Temperatura; V1 - Válvula de Via Única; V2 - Válvula Back-Pressure; V3 - Válvulas.	63
Figura 3.3. Resultados de conversão do etanol, fração molar dos produtos e rendimento de H ₂ a 550 °C.....	69
Figura 3.4. Comparação entre dados experimentais a 550 °C obtidos neste trabalho e dados reportados da literatura.	69
Figura 3.5. Resultados de conversão do etanol, seletividade dos produtos e rendimento de H ₂ a 600 °C.	70
Figura 3.6. Comparação entre dados experimentais a 600 °C obtidos neste trabalho e dados reportados da literatura.....	71
Figura 3.7. Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho nas temperaturas de 550 °C e 600 °C.....	72
Figura 4.1. Efeito da temperatura no rendimento dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes concentrações de alimentação: (a) 5 g.L ⁻¹ ; (b) 10 g.L ⁻¹ ; (c) 15 g.L ⁻¹ ; (d) 25 g.L ⁻¹ - [225 bar e 5 g.min ⁻¹].	81
Figura 4.2. Efeito da concentração mássica no rendimento dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes temperaturas: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C; (d) 700 °C - [225 bar e 5 g.min ⁻¹].	833
Figura 4.3. Efeito da vazão mássica no rendimento dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes temperaturas: (a) 5 g.L ⁻¹ ; (b) 10 g.L ⁻¹ ; (c) 15 g.L ⁻¹ ; (d) 25 g.L ⁻¹ - [225 bar e 5 g.min ⁻¹ (símbolo hachurado) e 7 g.min ⁻¹ (símbolo não-hachurado)].	855
Figura 4.4. Efeito do tempo de reação na composição molar (fração molar) dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes temperaturas e concentrações: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C; (d) 700 °C - [Concentração de lactose: 25 g.L ⁻¹ e Pressão: 225 bar].	87
Figura 4.5. Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.	8989
Figura 4.6. Relação entre os valores observados e preditos.....	9191
Figura 4.7. Superfícies de resposta do rendimento do H ₂ , CO ₂ , CH ₄ e CO em função das variáveis (temperatura e concentração).....	922
Figura 4.8. Efeito de diferentes catalisadores alcalinos na gaseificação em água supercrítica da lactose – Rendimento: (a) 1 g.L ⁻¹ de catalisador; (c) 3 g.L ⁻¹	

de catalisador; (e) 5 g.L ⁻¹ de catalisador – Fração molar dos gases: (b) 1 g.L ⁻¹ de catalisador; (d) 3 g.L ⁻¹ de catalisador; (f) 5 g.L ⁻¹ de catalisador – [225 bar, 550 °C, 5 g.min ⁻¹ , concentração de lactose de 25 g.L ⁻¹].	966
Figura 4.9. Efeito de diferentes oxidantes na gaseificação em água supercrítica da lactose – Rendimento: (a) 7,5 g.L ⁻¹ de oxidante; (b) 15 g.L ⁻¹ de oxidante; (c) 30 g.L ⁻¹ de oxidante; (d) 5,0 g.L ⁻¹ de oxidante [225 bar, 550 °C, 5 g.min ⁻¹ , concentração de lactose de 25 g.L ⁻¹].	998
Figura 4.10. Efeito de diferentes oxidantes na gaseificação em água supercrítica da lactose – Rendimento: (a) 7,5 g.L ⁻¹ de oxidante; (b) 15 g.L ⁻¹ de oxidante; (c) 30 g.L ⁻¹ de oxidante; (d) 50 g.L ⁻¹ de oxidante [225 bar, 700 °C, 5 g.min ⁻¹ , concentração de lactose de 25 g.L ⁻¹].	100
Figura 4.11. Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e reportados na literatura.	101101
Figura 4.12. Efeito da temperatura e concentração de alimentação da lactose nas razões: (a) H ₂ /CO, (b) CO ₂ /CO e CH ₄ /CO.	1033
Figura 4.13. Efeito da temperatura na remoção do COT (carbono orgânico total) na gaseificação em água supercrítica da lactose – (a) Valor do COT - Inicial e final; (b) Percentual de remoção do COT - [225 bar, 5 g.min ⁻¹].	104
Figura 4.14. Efeito de diferentes quantidades de catalisador na redução do COT (carbono orgânico total): (a) valores de entrada e saída do COT; (b) percentual de remoção do COT - [225 bar, 5 g.min ⁻¹].	105
Figura 4.15. Efeito de diferentes quantidades de oxidantes na redução do COT (carbono orgânico total) na gaseificação em água supercrítica da lactose: (a) valores de entrada e saída do COT; (b) percentual de remoção do COT – [225 bar, 5 g.min ⁻¹ , 550 °C (símbolo hachurado) e 700 °C (símbolo não-hachurado)].	106
Figura 4.16. Efeito da temperatura na composição molar (fração molar) na gaseificação em água supercrítica do soro de leite: (a) comparação - soro de leite versus lactose (concentração de 5 g.L ⁻¹) e (b) comparação soro de leite versus lactose (concentração de 2,5%), [225 bar, 5 g.min ⁻¹].	108
Figura 4.17. Efeito da temperatura no rendimento da produção de gases em função da vazão de saída dos gases dividido pela vazão de entrada do soro de leite [225 bar, 5 g.min ⁻¹].	1099
Figura 4.18. Dados experimentais de redução de DQO obtidos nas pressões de 150 bar e 225 bar.	1144
Figura 4.19. Dados experimentais de redução da cor aparente obtidos nas vazões de 6 g.min ⁻¹ e 12 g.min ⁻¹ a 225 bar.	1177
Figura 4.20. Dados experimentais de redução da turbidez obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min ⁻¹ e 12 g.min ⁻¹ .	11818
Figura 4.21. Dados experimentais de redução da absorbância (254 nm) obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min ⁻¹ e 12 g.min ⁻¹ .	11919
Figura 4.22. Dados experimentais de redução do carbono orgânico total (COT) obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min ⁻¹ e 12 g.min ⁻¹ .	1200
Figura 4.23. Dados experimentais de redução da demanda química de oxigênio (DQO) obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min ⁻¹ e 12 g.min ⁻¹ .	1211

Figura 4.24 Efeito da temperatura na: (a) composição molar (fração molar) e (b) rendimento em função da vazão saída dos gases dividido pela vazão de entrada do lixiviado (225 bar)..... 1233

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 2. 1. Aplicações da água supercrítica	30
Tabela 2.2. Composição química da liga de níquel 625 (CHANG et al., 2012).	50
Tabela 3. 1. Componentes do equipamento	63
Tabela 3.2. Dados experimentais da gaseificação do etanol.	68
Tabela 4.1. Condições experimentais da gaseificação da lactose.....	75
Tabela 4.2. Dados de rendimento, fração molar dos gases e redução do COT obtidos na gaseificação da lactose em diferentes condições de temperatura (T), concentração de alimentação (Conc.), Vazão de alimentação (Vazão) e pressão de (P) de 225 bar.....	76
Tabela 4.3. Tempo de residência calculado na pressão de 225 bar.....	86
Tabela 4.4. Matriz experimental de planejamento 2 ³ (triplicata no ponto central).	8889
Tabela 4.5. Níveis inferiores e superiores das variáveis temperatura, vazão e concentração.....	8889
Tabela 4.6. Análise de Variância (ANOVA) referente ao rendimento de hidrogênio.....	900
Tabela 4.7. Dados de rendimento, fração molar dos gases e redução do COT obtidos na gaseificação da lactose em diferentes tipos de catalisadores (NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃).....	944
Tabela 4.8. Dados de rendimento, fração molar dos gases e redução do COT obtidos na gaseificação da lactose para dois tipos de oxidantes (H ₂ O ₂ e t-BHP).	98
Tabela 4.9. Rendimentos de H ₂ obtidos na gaseificação em água supercrítica da lactose e comparados com rendimentos obtidos para diversas biomassas reportadas da literatura em diferentes condições experimentais.	1011
Tabela 4.10. Dados experimentais de fração molar e rendimento em relação a vazão dos gases.	10707
Tabela 4.11. Dados experimentais de fração molar e rendimento em relação a vazão dos gases.....	10712
Tabela 4.12. Dados experimentais de degradação de lixiviado (DQO _{inicial} ~1580 mg.L ⁻¹)*.....	1133
Tabela 4.13. Dados experimentais de degradação de lixiviado (DQO _{inicial} ~1580 mg.L ⁻¹)*.....	1155
Tabela 4.14. Resultados experimentais com desvio padrão da incerteza da redução dos parâmetros físico-químicos.....	1166
Tabela 4.15. Dados experimentais de fração molar e rendimento em relação a vazão dos gases*.....	122

CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO

Capítulo 1: Introdução

1. INTRODUÇÃO

Um conceito energético de tecnologia sustentável que vem sendo recentemente explorado é a produção de energia em forma de hidrogênio por meio de resíduos industriais, rurais e urbanos (BYRD et al., 2011; OSADA et al., 2012; RÖNNLUND et al., 2011; SCHMIEDER et al., 2000). Ao considerar que boa parte desses resíduos, por não apresentar tecnologias sustentáveis, não agrega valor econômico e na maioria dos casos são avaliados como obstáculos econômicos e ambientais. Neste sentido, tornam-se excelentes fontes de matéria-prima para a geração de energia.

No Brasil, em 2013, a participação da biomassa na matriz energética brasileira foi de 29%, dos quais, 16,6% de produtos da cana, 8,3% de lenha e 4,2% de outros resíduos (EPE-Empresa de Pesquisa Energética, 2014). Para 2020, os estudos do Ministério de Minas e Energia apontam que a biomassa deve passar de 35% de participação na matriz energética. No ano de 2013, o crescimento da oferta interna de energia (4,5%) foi superior ao crescimento do PIB (2,3%), significando um aumento da eficiência energética. Contudo, como o país é um dos maiores produtores agrícolas e florestais do mundo, a quantidade de biomassa residual (rural, industrial e urbano) representa um depósito de energia que equaliza esse déficit de energia (EPE-Empresa de Pesquisa Energética, 2014).

A utilização do hidrogênio como um vetor energético, produzido a partir da biomassa residual, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficiente e interessantes de armazenagem de energia, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para conversão do hidrogênio

Capítulo 1: Introdução

em energia elétrica. Essas características do hidrogênio, que é a possibilidade de sua produção através de diversos insumos e processos, colocam-no como um elemento de integração entre diversas tecnologias (CGEE-Centro de Gestão e Estudos Estratégicos., 2010)

O emprego do hidrogênio pode ocorrer em diversos sistemas e tecnologias. Há atualmente grande interesse nas aplicações veiculares e na geração distribuída de eletricidade. A tecnologia de células a combustível para uso veicular apresenta boa perspectiva, tendo em vista as maiores eficiências desses sistemas, alcançada pelo conjunto célula a combustível e motor elétrico e, sobretudo, emissões locais praticamente nulas.

A produção de hidrogênio pode ser obtida a partir de processos termoquímicos, como a pirólise e a gaseificação. De acordo com Kirtay (2011), a gaseificação da biomassa oferece a rota mais antiga e mais econômica para a produção de hidrogênio.

Conforme Brunner (2009a), a gaseificação da biomassa em água supercrítica é um método eficiente de produção de hidrogênio (atraente pela eficiência energética de baixa geração de poluentes que pode substituir os convencionais combustíveis fósseis). Na gaseificação supercrítica, a biomassa com elevado teor de água pode ser utilizada na conversão de hidrogênio naturalmente (ANTAL et al., 2000).

Segundo Guo et al., 2012, quando a temperatura e a pressão da água atingem o ponto crítico ($T_c \geq 374 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c \geq 221 \text{ bar}$) um estado supercrítico pode ser encontrado. A água no processo de gaseificação não é apenas um solvente, mas também um reagente que fornece os átomos de H para formar H_2 (ANTAL et al., 2000; WATANABE et al., 2002). Além da produção de

Capítulo 1: Introdução

hidrogênio, a água supercrítica apresenta propriedades físico-químicas únicas, que a tornam um meio eficaz para a oxidação de compostos orgânicos (GARCÍA-JARANA et al., 2008). Assim, as limitações de transporte de massa são minimizadas, levando a altas taxas de reação, com conversões próximas a 100% (ABELLEIRA et al., 2013; VERIANSYAH, 2007; XU et al., 2012).

Diante dessas características, e por não necessitar que os resíduos industriais/efluentes passem por tratamentos prévios sofisticados ou convencionais (ABELLEIRA et al., 2013), a aplicação desta tecnologia torna-se também uma grande alternativa às tecnologias convencionais de tratamento de efluentes.

Considerando a aplicação da água supercrítica na degradação da matéria orgânica (tratamento de efluentes) e aproveitamento energético através da produção de hidrogênio, este trabalho tem como objetivo a avaliação da aplicação desta tecnologia em efluentes de laticínios (efluente sintético e real) e de aterros sanitários (lixiviados).

Os experimentos foram realizados a partir de metodologias reportadas da literatura especializada e avaliados a partir de análises cromatográficas dos gases produzidos e dos parâmetros físico-químicos - indicadores de matéria orgânica (DQO e COT), turbidez, cor, pH, dentre outros.

1.1. Hipóteses

O presente trabalho visa definir a veracidade de algumas hipóteses levantadas em relação as condições operacionais que possibilitam uma melhor

Capítulo 1: Introdução

produção de hidrogênio e de degradação da matéria orgânica. Para isso, as principais hipóteses a serem avaliadas são:

1. Efluentes ricos em hidrocarbonetos principalmente açúcares, como glicose ou etanol, são favoráveis para a produção de hidrogênio;

2. Efluentes oriundos de laticínios apresentam aspectos favoráveis à produção de hidrogênio a partir da gaseificação supercrítica, visto que, sua composição é formada por carboidratos (açúcares), cuja estrutura é baseada em ligações C-H-O;

3. Efluentes com grande complexidade em sua estrutura, como lixiviados (lixiviado), podem ser degradados a partir da oxidação em água supercrítica;

4. Temperaturas elevadas, acima de 500 °C, melhoram os rendimentos de produção de hidrogênio e degradação da matéria orgânica;

5. Pressões do sistema acima da supercrítica (221 bar) não alteram significativamente os resultados de produção de hidrogênio;

6. Efluentes menos concentrados favorecem a produção de hidrogênio;

7. Longos tempos de residência longos permitem uma reação completa do sistema;

8. A utilização de catalisadores homogêneos (sais alcalinos) favorece consideravelmente a produção de hidrogênio e diminuem a produção do monóxido de carbono;

9. Oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e tert-butil-hidroperóxido (t-BHP), beneficiam a oxidação da matéria orgânica, promovendo maiores rendimentos a CO₂;

Capítulo 1: Introdução

1.2. Estrutura da Tese

O presente documento foi estruturado em diversos capítulos, a fim de facilitar o entendimento e inserir uma cronologia para os estudos e fatos levantados no desenvolvimento da pesquisa.

No Capítulo 1 tem-se a introdução da temática envolvida, com a descrição dos objetivos a serem alcançados, para avaliar as hipóteses levantadas em relação a cada tema a ser abordado na presente tese.

No Capítulo 2 encontra-se uma síntese da revisão de literatura sobre os conceitos e teorias dos diversos temas a serem abordados, a saber:

- a. Hidrogênio;
- b. Biomassa;
- c. Tecnologias de processamento da biomassa;
- d. Água supercrítica;
- e. Gaseificação em água supercrítica;
- f. Processos hidrotérmicos em água supercrítica;
- g. Mecanismos de reações na gaseificação em água supercrítica;
- h. Catálise na gaseificação em água supercrítica;
- i. Desafios operacionais na gaseificação em água supercrítica;
- j. Percepção termodinâmica da gaseificação em água supercrítica;
- k. Impacto de efluentes industriais, águas residuais e aplicação da gaseificação/oxidação em água supercrítica.

No Capítulo 3 é apresentada uma descrição detalhada do aparato experimental, procedimento experimental e protocolos de análises empregadas.

Capítulo 1: Introdução

No Capítulo 4 encontram-se os resultados e as discussões acerca das relações dos efeitos das condições experimentais. Inicia-se o Capítulo com a validação da unidade experimental a partir da gaseificação do etanol. Em seguida, se desenvolve a apresentação e a discussão dos resultados da gaseificação da lactose (efluente sintético) e soro de leite (efluente real). Por fim, realiza-se um estudo preliminar da oxidação de lixiviados (lixiviado), apresentando resultados dos parâmetros físico-químicos (DQO, COT, cor, turbidez e absorvância-254 nm) que atestam a eficiência da degradação do efluente.

No Capítulo 5 encontram-se as conclusões referentes aos objetivos e hipóteses testados.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as sugestões para aperfeiçoamento da técnica e desenvolvimento de trabalhos futuros.

1.3. Objetivos

1.3.1. Geral

Este trabalho tem por objetivo a gaseificação da lactose (efluente sintético e soro de leite) e oxidação de lixiviados (lixiviado) utilizando a água no estado supercrítico, visando a produção de hidrogênio e a degradação de efluentes altamente tóxicos.

1.3.2. Específico

- a. Testes preliminares para aperfeiçoamento de uma unidade experimental de reação de produção de hidrogênio e degradação de efluentes em água no estado supercrítico;

Capítulo 1: Introdução

- b. Desenvolvimento de um protocolo experimental e de análises dos produtos formados;
- c. Avaliar comparativamente o desempenho de sistemas catalíticos e não catalíticos da gaseificação de biomassa utilizando água em condições supercríticas para produção de hidrogênio;
- d. Avaliar comparativamente o desempenho de sistemas oxidativos e não oxidativos da gaseificação de biomassa utilizando água em condições supercríticas para produção de hidrogênio;
- e. Avaliar o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão, concentração mássica e razão de alimentação) sobre o rendimento e a distribuição de produtos das reações de gaseificação;
- f. Avaliar o efeito da gaseificação/oxidação na degradação dos efluentes propostos para estudo a partir das análises dos parâmetros físico-químicos de COT, DQO, cor, turbidez e absorvância.

CAPÍTULO 2:
ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO
DA LITERATURA

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

2. Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

2.1. Hidrogênio

Aproximadamente metade de todo o H₂ produzido atualmente é obtido a partir de processos de gaseificação termocatalíticos do gás natural. Óleos pesados, nafta e carvão, constituem a segunda maior fonte de matéria prima. E apenas 4% são gerados a partir da eletrolise da água (MOHAN et al., 2007).

Conforme KONIECZNY et al., 2008, cerca de 49% do hidrogênio produzido é utilizado na produção de amoníaco, 37% no refino do petróleo, 8% para produção de metanol e o restante é utilizado em diversos processos. O futuro uso generalizado do hidrogênio pode ser decorrente de sua aplicação no setor de transportes, visto sua característica não poluente. Os veículos podem ser movidos a partir de células a combustível de hidrogênio, pois, apresentam uma eficiência igual ou superior a de um motor movido a gasolina (MORMILAN e VEZIROGLU, 2005).

Toda fonte de energia primaria pode ser utilizada no processo de produção do hidrogênio (VEZIROGLU, 1975). No entanto, sua produção a partir de combustíveis fósseis provoca a coprodução de dióxido de carbono, o que se presume ser um dos responsáveis pelo chamado efeito estufa (RESINI et al., 2006). O hidrogênio também pode ser formado a partir de várias fontes primarias de energia renováveis, como eólica, biomassa e energia solar (YOLCULAR, 2009).

Muitos países veem na biomassa uma fonte de combustível para expansão do desenvolvimento de fontes domésticas e renováveis, reduzindo assim, os impactos ambientais da produção de energia. O potencial de energia

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

provinda da biomassa tem se dirigido a ser a mais promissora entre as fontes renováveis de energia, devido a sua extensão e disponibilidade em todo o mundo (DEMIRBAS, 2008). Biomassa e combustíveis derivados da biomassa podem ser utilizados para produção de hidrogênio sustentável. Pois, o emprego da biomassa reduz o valor líquido de CO₂ liberado na atmosfera, visto que, o CO₂ liberado quando a biomassa é gaseificada é previamente absorvida da atmosfera e fixado pela fotossíntese das plantas (KIRTAY, 2011).

A produção de hidrogênio pode ser realizada a partir de processos termoquímicos, como a pirolise e a gaseificação da biomassa. De acordo com Kirtay (2011), a gaseificação da biomassa oferece a rota mais antiga e mais econômica para a produção de hidrogênio. No entanto, com o intuito de conhecer qual processo termoquímico apresenta maior produção de hidrogênio, Demirbas (2008) realizou um estudo comparando os métodos de pirolise e gaseificação (reforma com vapor d'água e água supercrítica) da madeira de faia. O autor verificou que os processos, em relação aos rendimentos de hidrogênio, seguem a seguinte sequência: gaseificação supercrítica > reforma com vapor d'água > pirolise.

2.2. Biomassa

A biomassa, principalmente sob a forma de madeira, é a mais antiga forma de energia utilizada pelos seres humanos. Tradicionalmente a biomassa tem sido utilizada através da combustão direta, e este processo ainda é amplamente utilizado em muitas partes do mundo (BALAT e KIRTAY, 2010).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal e vegetal, que pode ser utilizada para obtenção de energia e convencionalmente (energeticamente) é dividida em biomassa sólida, biocombustíveis gasosos e biocombustíveis líquidos (BALAT e KIRTAY, 2010), a biomassa sólida tem como fonte os produtos e resíduos da agricultura, sejam vegetais ou animais, plantas marinhas, resíduos urbanos e industriais. Os combustíveis gasosos podem ter origem nos efluentes agropecuários, da agroindústria e urbanos (lamas das estações de tratamento de efluentes domésticos) e ainda nos aterros de resíduos sólidos urbanos. Os biocombustíveis líquidos, como biodiesel e etanol, tem origem em culturas oleaginosas (SANTOS et al., 2012).

A estrutura química e os principais componentes orgânicos da biomassa são de extrema importância no desenvolvimento de processos para produção de combustíveis e de produtos químicos derivados (KIRTAY, 2011). A biomassa pode ser composta por celulose, hemicelulose, lignina, extratáveis, lipídios, proteínas, açúcares, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e sais (DEMIRBAS, 2009a, 2009b).

A biomassa fornece cerca de 20-30% de energia na matriz energética brasileira. Nesse sentido, atualmente estudos têm sido concentrados no desenvolvimento de energias ambientalmente corretas e sustentáveis a partir da biomassa, tendo como objetivo a substituição dos combustíveis fósseis convencionais (BALAT e KIRTAY, 2010; KIRTAY, 2011). A energia provinda da biomassa tem o potencial para ser modernizada, ou seja, produzida e utilizada de forma eficiente e economicamente competitiva em relação a outros tipos de energia (KIRTAY, 2011; LARSON, 2000).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Segundo Kirtay (2011) muitos fatores têm contribuído de forma combinada para o crescente interesse na biomassa como fonte de energia. Dentre eles, encontram-se as questões ambientais associadas ao aquecimento global, a dependência do petróleo, demanda de eletricidade, as mudanças no setor elétrico e a disponibilidade de matéria prima, principalmente resultante da indústria da cana de açúcar, de papel e celulose (particularmente no que se refere às fontes no Brasil). Segundo Kirtay (2011), tais fatores, em conjunto com os novos desenvolvimentos tecnológicos, aumentaram significativamente a abrangência do uso da biomassa na geração de energia, em especial no que se refere à produção de vetores energéticos.

2.3. Água supercrítica

A água, o solvente mais importante na natureza, possui propriedades surpreendentes como meio de reação em seu estado supercrítico (FANG et al., 2000). Segundo Guo et al. (2012), quando a temperatura e a pressão da água atingem os seus pontos críticos ($T_c \geq 374 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c \geq 221 \text{ bar}$) um estado supercrítico pode ser encontrado.

Na Figura 2.1 [(a), (b), (c) e (d)] é apresentado o comportamento da densidade, produto iônico, constante dielétrica e viscosidade da água pura a 250 bar em função da temperatura. Características físico-químicas, tais como, densidade, constante dielétrica, viscosidade da água e produção de íons em condições supercríticas, são extremamente desiguais de qualquer estado da fase gasosa ou fase líquida (AKIYA e SAVAGE, 2002).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

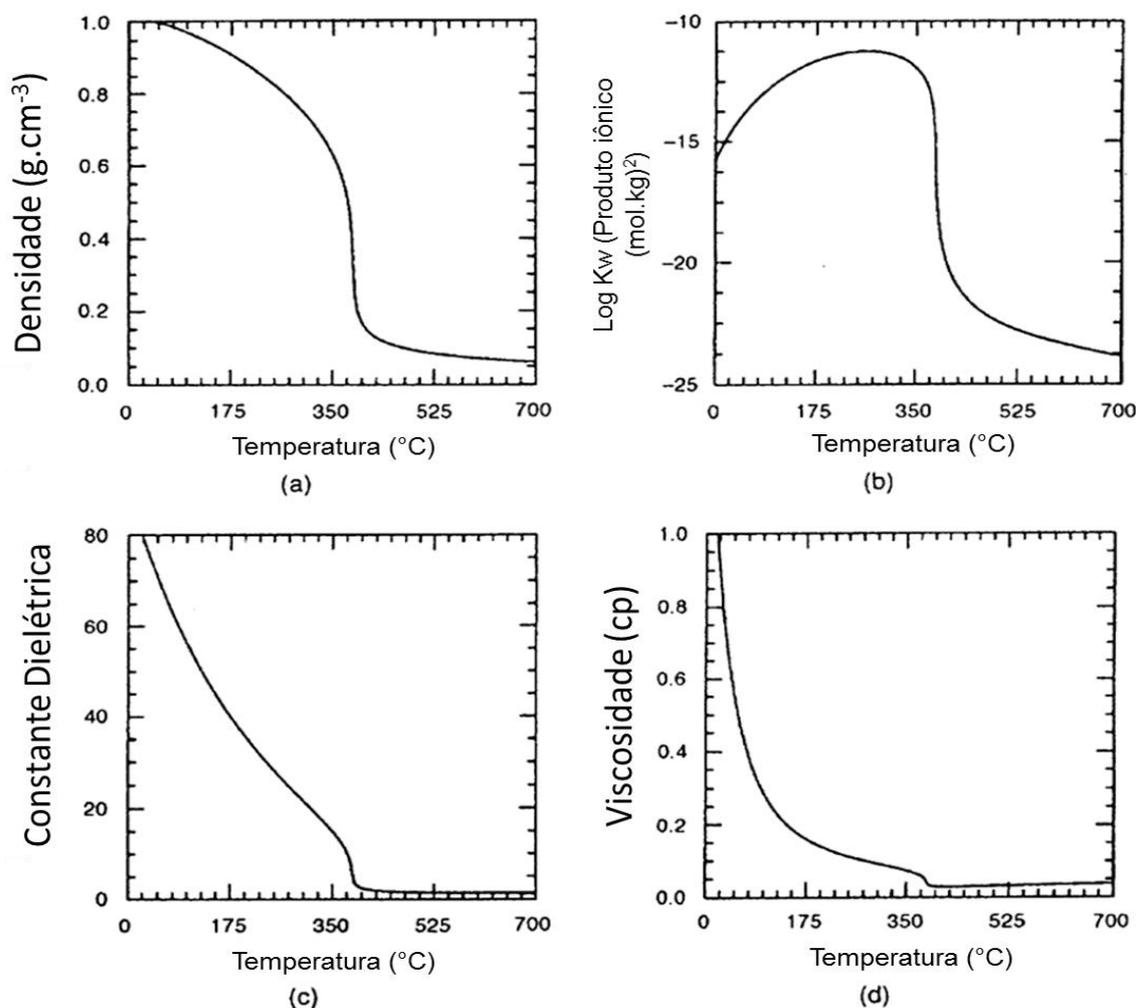


Figura 2.1. Comportamento da densidade, produto iônico, constante dielétrica e viscosidade da água pura a 250 bar em função da temperatura, adaptado de Akiya e Savage (2002).

A partir deste ponto de vista, a água supercrítica pode ser considerada um gás denso, com propriedades de transporte e com excelente solvatação para a maioria dos gases (JAPAS e FRANCK, 1985; SEWARD e FRANCK, 1981) e compostos orgânicos (KRITZER, 2004). A água em condições ambientes apresenta uma constante dielétrica na faixa de 80. Em condições supercríticas possui uma constante dielétrica, na faixa de 2 a 20, semelhante ao de solventes orgânicos polares em condições ambientes (AKIYA e SAVAGE, 2002; SAVAGE, 1999). O produto iônico (K_w) varia de 10^{-14} a 25 °C para 10^{-11} a 350 °C e, após, a 500 °C, diminui cerca de cinco ordens de

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

grandezas ou mais. Desta forma, os produtos reacionais de reações catalíticas básicas ou ácidas são obtidos em maior escala.

Essas propriedades potencializam a capacidade da água supercrítica em dissolver completamente muitos solventes orgânicos (LEE et al., 2002; OSADA et al., 2006). Os processos hidrotérmicos podem receber as seguintes expressões (KRITZER, 2004):

- Água supercrítica: $T > T_{crítica}$ (374 °C); $P > P_{crítica}$ (221 bar)
- Água subcrítica: $T < T_{crítica}$; $P > P_{saturação}$ (P pode ser acima do $P_{crítica}$)
- Vapor: $T < T_{saturação}$ (T pode ser acima da $T_{crítica}$); $P < P_{saturação}$

A utilização da água supercrítica pode ser observada na literatura nos mais diversos processos de tratamento de resíduos, reforma de gases, reações químicas, geração de hidrogênio, entre outros, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2. 1. Aplicações da água supercrítica

Aplicação	Propriedades exploradas	Referências
Reações químicas	Solvência de orgânicos	(FANG et al., 2000; ZHENG et al., 2008)
Síntese hidrotérmica	Solubilidade	(RABENAU, 1985)
Oxidação de resíduos	Solvência de orgânicos, oxigênio.	(KRITZER e DINJUS, 2001; PARK et al., 2003)
Oxidação	Mecanismo e cinética de reação; densidade.	(FUJII et al., 2011; SAVAGE et al., 1998; van Bennekom et al., 2011; Vera Pérez et al., 2004)
Conversão de biomassa	Solvência de orgânicos; hidrogênio.	(MINOWA e FANG, 1998; SASAKI et al., 1998; SCHMIEDER et al., 2000; XU et al., 1996)
Degradação	Cinética e mecanismo	(CHANG e LIU, 2007)
Sínteses de nano-partículas	Solubilidade de sais	(DARR e POLIAKOFF, 1999; HOFFMANN et al., 2000)
Corrosão	Degradação de equipamentos	(KRITZER, 2004)
Gaseificação	Hidrogênio	(GARCÍA-JARANA et al., 2008; YAN et al., 2007; YOUSSEF et al., 2010)

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

De acordo com Brunner (2009a), a gaseificação da biomassa em água supercrítica é um método promissor de produção de hidrogênio (atraente pela eficiência energética de baixa geração de poluentes que pode substituir os convencionais combustíveis fósseis), além de ser uma alternativa às tecnologias convencionais de tratamento de efluentes.

2.4. Processos hidrotérmicos em água supercrítica

Conforme Peterson et al. (2008), processos hidrotérmicos, dependendo da temperatura e pressão, podem ser divididos em três regiões principais: liquefação, gaseificação supercrítica catalítica e gaseificação supercrítica em altas temperaturas (vide Figura 2.2).

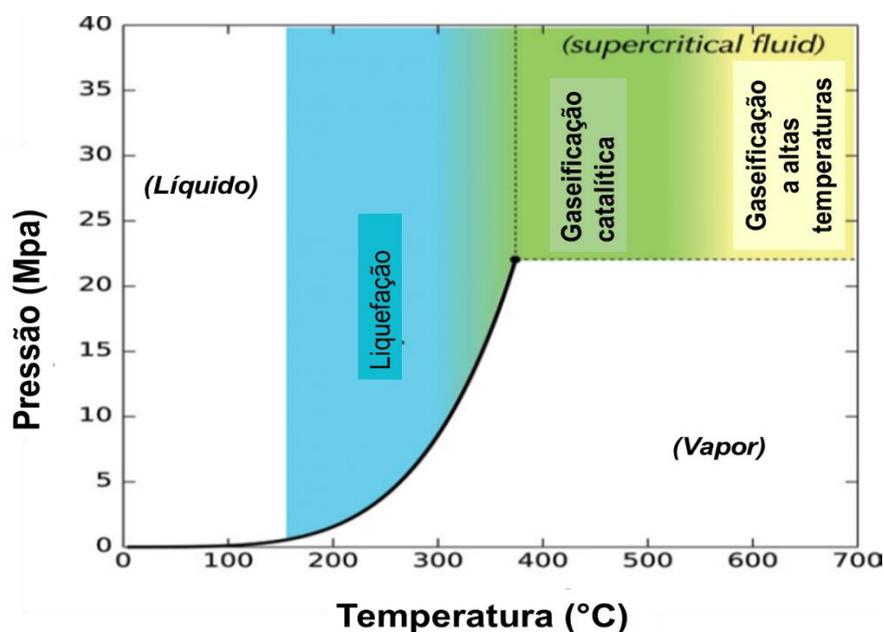


Figura 2.2. Regiões de processo hidrotérmico em relação à temperatura e pressão, adaptado de Peterson et al. (2008).

A conversão hidrotérmica por meio da liquefação ocorre, geralmente, entre 200-370 °C, com pressões entre 40 bar e 200 bar, suficiente para manter

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

a água no estado líquido. Na região crítica, até 500 °C, a gaseificação requer a utilização de catalisadores para aumento da eficiência da seletividade em relação à liquefação. Em temperaturas acima dos 500 °C ocorrem a gaseificação e decomposição térmica. Grande parte do conhecimento industrial na área de processamento hidrotérmico decorre de duas subáreas de aplicação: oxidação e produção de energia em água supercrítica (PETERSON et al., 2008).

A água supercrítica é completamente miscível em O₂. Por esta razão, tem sido empregada, desde os anos 1970-80, na destruição da biomassa (BERMEJO e COCERO, 2006; ERKONAK et al., 2008; GARCÍA-JARANA et al., 2008; GOTO et al., 1998; GUAN et al., 2011; HELLING e TESTER, 1987; PARK et al., 2003; SÁNCHEZ-ONETO et al., 2008; SHIN et al., 2009; VERA PÉREZ et al., 2004; VERIANSYAH et al., 2011, 2007). Em condições homogêneas a oxidação da biomassa com água supercrítica, elimina as dificuldades relativas à velocidade de transferência de massa, levando o processo a alta eficiência de destruição de matéria com mínimos tempos de residência (MATSUMURA et al., 2006). Além disso, o processo supercrítico é totalmente contido, não havendo emissões de vapores ou liberação de produtos (grande quantidade) de combustão incompleta (PETERSON et al., 2008). A medida que a técnica de oxidação da biomassa/matéria se desenvolveu, pesquisadores direcionaram seus estudos no aproveitamento dessa tecnologia na produção de energia a partir dos gases formados na própria oxidação (HELLING e TESTER, 1987; MODELL, 1989; SHAW, BRILL, CLIFFORD, ECKERT, 1991; TESTER e CLINE, 1999).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Estudos específicos para alguns tipos de biomassa foram desenvolvidos: mecanismos de cinética e reação, catalisadores, métodos operacionais, compostos oxidantes, entre outros (MAY et al., 2010; OSADA et al., 2012; SUSANTI et al., 2012; WITHAG et al., 2012; YAN et al., 2007). Com essa nova maneira de produção de energia surgiu a gaseificação em água supercrítica, também chamada de gaseificação hidrotérmica (PETERSON et al., 2008).

Conforme Waldner (2005), a gaseificação hidrotérmica surgiu com o trabalho de Thomason e Modell (1984). Segundo Peterson et al. (2008), o trabalho de Thomason e Modell (1984) indica que a liquefação e a gaseificação hidrotérmica são tecnicamente viáveis por três razões: a presença da água, versatilidade de biomassa e por eficientes taxas de reação e separação. Conforme Brunner, (2009a, 2009b), trabalhos de conversão térmica têm sido realizados.

Na gaseificação supercrítica, a biomassa com elevado teor de água pode ser utilizada na conversão de hidrogênio naturalmente, pois, a água supercrítica eleva os níveis de rendimento do hidrogênio (KRUSE e KARLSRUHE, 2008). A água no processo de gaseificação não é apenas um solvente, mas também um reagente que fornece os átomos de H para formação de H₂ (ANTAL et al., 2000; WATANABE et al., 2002). A presença de água conduz à reação de hidrólise e degrada rapidamente a estrutura polimérica da biomassa. Esta despolimerização via hidrólise em vez da pirólise é uma importante diferença na gaseificação térmica. Os produtos intermediários formados por hidrólise e nas reações consecutivas possuem alta solubilidade em água supercrítica. Essa alta solubilidade é devida aos

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

processos de isomeração, desidratação, fragmentação e condensação de reações homogêneas, além da formação de gases e, infelizmente, alcatrão (ANTAL et al., 2000). A formação de alcatrão (formado principalmente por furfural e fenóis) é o principal obstáculo para a completa gaseificação da biomassa (KRUSE e GAWLIK, 2003). O aumento da temperatura (acima dos 500 °C) e a utilização de catalisadores podem ser utilizados para diminuição desse obstáculo.

Uma das questões que se origina a partir da utilização de um solvente como a água supercrítica é relativa à quantidade de energia necessária para alcançar condições supercríticas quando comparadas aos métodos mais convencionais. Yoshida (2003) concluiu que a gaseificação em água supercrítica é o processo mais eficiente quando o teor de umidade da biomassa é acima dos 40%.

2.5. Mecanismo de Reação na Gaseificação em Água Supercrítica

Publicações referentes a gaseificação da biomassa em água supercrítica têm se intensificado nos últimos anos e novas descobertas relevantes sobre os mecanismos e cinética de gaseificação para os componentes de biomassa foram publicados. A razão para isto surge devido à estrutura química complexa de materiais lignocelulósicos, que dificulta a gaseificação, impondo um desafio a ser superado (SINAĀ et al., 2003). Por esta razão, a abordagem mais comum que tem sido empregada é a utilização de compostos mais simples, “modelos de biomassa”, que podem fornecer informações sobre os aspectos fundamentais da gaseificação, principalmente,

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

metanol (BOUKIS et al., 2003; TAYLOR, 2003; XU et al., 1996), etanol (ARITA et al., 2003; BYRD et al., 2007; THERDTHIANWONG et al., 2011a, 2011b) e glicose (GOODWIN e RORRER, 2008; KABYEMELA et al., 1997; LEE et al., 2002; SCHMIEDER et al., 2000; YU et al., 1993). As investigações fundamentais realizadas com compostos modelos indicam algumas características e tendências da gaseificação em água supercrítica.

O modelo de reação mais simples para o estudo da gaseificação em água supercrítica é o metanol, um líquido miscível em água. De acordo com o trabalho de Xu et al., 1996, a gaseificação do metanol resulta em uma corrente rica em H₂ e baixas concentrações de CO e CO₂, sendo possível atingir conversões de metanol em até 99% sem a adição de um catalisador. A formação de fuligem e alcatrão são geralmente insignificantes (BOUKIS et al., 2003). De acordo com Boukis et al. (2003), o seguinte esquema de reações é assumido:

CH ₃ OH	↔	CO + 2H ₂	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = +91,7 \text{ kJ/mol}$ (1)	Decomposição do metanol
CO + H ₂ O	↔	CO ₂ + H ₂	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -41 \text{ kJ/mol}$ (2)	Reação de deslocamento "shift"
CH ₃ OH + H ₂ O	↔	CO ₂ + 3H ₂	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = +50,7 \text{ kJ/mol}$ (3)	Reforma do metanol
CO + 3H ₂	↔	CH ₄ + H ₂ O	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -211 \text{ kJ/mol}$ (4)	Reação de metanação
CO ₂ + 4H ₂	↔	CH ₄ + 2H ₂ O	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -233 \text{ kJ/mol}$ (5)	Reação de metanação

Therdthianwong et al. (2011a) gaseificaram o etanol e detectaram a formação do acetaldeído na fase líquida dos produtos. Na fase gasosa foram obtidos hidrogénio (H₂), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e pequenas quantidades de etileno (C₂H₄) e etano (C₂H₆). As reações envolvidas, na formação desses produtos, propostas pelos autores, são as seguintes:

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

C_2H_5OH	\leftrightarrow	$CH_3CHO + H_2$	(1)	Desidrogenação do etanol
CH_3CHO	\leftrightarrow	$CH_4 + CO$	(2)	Decomposição do acetaldeído
$CH_3CHO + H_2O$	\leftrightarrow	$CH_3OH + CO + H_2$	(3)	Reforma do acetaldeído
$CH_3OH + H_2O$	\leftrightarrow	$CO_2 + 3H_2$	(4)	Reforma do metanol
C_2H_5OH	\leftrightarrow	$C_2H_4 + H_2O$	(5)	Desidratação do etanol formando C_2H_4
$C_2H_4 + H_2$	\leftrightarrow	C_2H_6	(6)	Hidrogenação do C_2H_4 produzindo C_2H_6
$CO + H_2O$	\leftrightarrow	$CO_2 + H_2$	(7)	Reação de deslocamento, "shift"
$CH_4 + H_2O$	\leftrightarrow	$CO + 3H_2$	(8)	Reforma do metano

A produção do etileno sugere uma via de reação adicional, isto é, a eliminação de uma molécula de água a partir do etanol (Esquema 1 - Figura 2.3). Uma parte do etileno resultante pode ser convertida em etano ao reagir com o hidrogênio (Esquema 2 - Figura 2.3). A decomposição do etanol em água supercrítica acontece em dois caminhos paralelos (Figura 2.3) (ARITA et al., 2003).

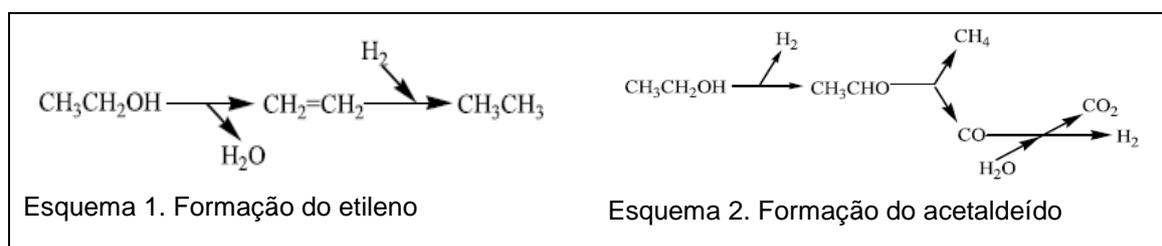


Figura 2.3. Decomposição do etanol em água supercrítica em dois caminhos paralelos.

A glicose é um composto modelo de grande importância, por isso, muitos estudos vêm sendo realizados em relação à sua decomposição em água supercrítica (AZADI et al., 2010; FANG et al., 2011; GOODWIN e RORRER, 2008). Os mecanismos de reação da glicose são úteis na compreensão dos percursos da reação de efluentes ricos em celulose e açúcares. As reações, propostas por Susanti et al. (2012), envolvidas na formação desses produtos são as seguintes:

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

$C_6H_{12}O_6$	\rightarrow	$6H_2 + 6CO$	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} = +607,82 \text{ kJ/mol}$ (1)	Reforma da glicose
$CO + H_2O$	\leftrightarrow	$4H_2 + CO_2$	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} = -41,15 \text{ kJ/mol}$ (2)	Reação de deslocamento
$C_6H_{12}O_6$	\rightarrow	$CO + H_2 + CxHy$ $CO_2 + \text{outros}$	(3)	Pirólise
$CO + 3H_2$	\leftrightarrow	$CH_4 + H_2O$	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} = -206,17 \text{ kJ/mol}$ (4)	Metanação do CO
$CO_2 + 4H_2$	\leftrightarrow	$CH_4 + 2H_2O$	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} = -165,01 \text{ kJ/mol}$ (5)	Metanação do CO_2
$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$	\leftrightarrow	$6CO_2 + 12H_2$	$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} = +360,86 \text{ kJ/mol}$ (6)	Combinando as equações

Os produtos formados na gaseificação da glicose dependem da temperatura. Em temperaturas entre 400-600 °C ocorre a formação de produtos intermediários orgânicos, tais como o ácido acético, ácido propanoico, ácido propenóico, ácido láctico, acetaldeído, entre outros. O número de intermediários orgânicos diminui progressivamente à medida que a temperatura aumenta, pois, decompõe-se em produtos gasosos. Resende e Savage, (2009) também destacaram a diferença acentuada na produção de gases em temperaturas iguais ou superiores a 600 °C quando comparada a temperaturas inferiores ou próximas ao 500 °C. No entanto, mesmo em temperaturas elevadas é verificada produção de gases a partir de intermediários orgânicos.

2.6. Catálise na Gaseificação com Água Supercrítica

Reduzir o consumo de energia no processo de gaseificação em água supercrítica é uma tarefa importante para a viabilidade do processo. Essa redução de consumo de energia (temperatura e pressão) pode ser realizada com a utilização de catalisadores. Um consenso geral sobre a maneira como os catalisadores atuam na conversão completa da biomassa está centrada na capacidade que o catalisador possui em gaseificar os compostos intermediários das reações, que são rapidamente formados a partir da hidrólise e

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

desidratação da biomassa (PETERSON et al., 2008). Os mesmos autores afirmam que a gaseificação dos compostos intermediários deve ocorrer em um tempo suficientemente acelerado, evitando assim, a formação de eventuais materiais poliméricos carbonizados. Os compostos intermediários são solúveis em água e têm sido identificados como, principalmente, fenóis e furfuróis.

Um bom catalisador deve ser capaz de facilitar o rompimento das ligações C-C, especialmente de anéis aromáticos (fenóis). Também deve ser capaz de dissociar a H_2O para a obtenção de OH^- reativos e compostos intermediários adsorvidos sobre sua superfície. Estes radicais se combinam com fragmentos de $C_xH_yO_z$ adsorvidos e liberam CO e CO_2 . Os átomos de hidrogênio adsorvidos na separação da água e dos fragmentos de $C_xH_yO_z$ serão combinados para formar H_2 . Estas são algumas das características de um bom catalisador em um eficiente processo de gaseificação (RESENDE e SAVAGE, 2009). Os catalisadores são utilizados, não só para aumentar a velocidade de uma reação química desejada (atividade), mas também para guiar a distribuição do produto desejado (seletividade). Por conseguinte, um catalisador pode ainda ser útil, no caso de condições termodinâmicas desfavoráveis, se o equilíbrio químico não é o objetivo principal (PETERSON et al., 2008).

No caso dos fluidos supercríticos é necessário considerar que a execução de uma experiência na ausência de meios catalíticos é complicada por vários fatores relacionados com as altas pressões utilizadas (PETERSON et al., 2008):

- As paredes do reator podem atuar como catalisadores heterogêneos;

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

- Os sais alcalinos na biomassa real podem atuar como catalisadores homogêneos;
- Os produtos de corrosão do reator (íons de metais de transição tais como, Ni, Fe e Cr) podem atuar como catalisadores heterogêneos.

Três diferentes cenários para gaseificação em água supercrítica são possíveis. Cada um dos quais oferece as suas vantagens e inconvenientes: temperatura elevada quer na ausência de catalisadores ou não; a gaseificação na presença de catalisadores homogêneos alcalinos e gaseificação em condições mais suaves com o auxílio de catalisadores de metais ativos (Kruse, 2010).

Azadi e Farnood (2011) estudaram a gaseificação de compostos orgânicos em água supercrítica sem catalisador. Segundo os autores, processos de gaseificação em água supercrítica sem a presença de catalisadores, geralmente, resulta em uma maior concentração de CO, devido à baixa taxa de reação de deslocamento água-gás (reação water-gas “shift”). Além disso, temperaturas muito elevadas são necessárias para atingir conversões aceitáveis.

2.6.1. Catálise homogênea

Selecionar um catalisador barato, eficaz e estável é um “problema” chave para a gaseificação em água supercrítica. Existe uma série de catalisadores (compostos alcalinos, metais, óxido de metal, carbono e minérios) utilizados na conversão da biomassa em H₂, no entanto, os compostos alcalinos são mais ativos (XU et al., 2007). Compostos alcalinos tais

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

como NaOH, KOH, KHCO₃, LiOH, Na₂CO₃ e K₂CO₃, geralmente promovem separação de ligações C-C (KRUSE e GAWLIK, 2003), aumentando assim, a eficiência da gaseificação e o rendimento de H₂, pois aprimoram a eficiência de reação deslocamento água-gás (ANTAL et al., 2000). O efeito catalítico de metais alcalinos na gaseificação da biomassa em água supercrítica pode ser revisado através de vários trabalhos reportados na literatura (HAO et al., 2003; KRUSE e GAWLIK, 2003; WATANABE et al., 2003). A principal característica desse tipo de catalisador é aperfeiçoar a reação de deslocamento água-gás.

Kruse et al. (2000) registraram a ação catalítica do KOH na gaseificação supercrítica do catecol. Segundo os autores, quando o teor de KOH é aumentado de 0 a 5%, o rendimento de CO é diminuído e, conseqüentemente, ocorre um aumento da produção de H₂ e CO₂ devido ao efeito catalítico sobre a reação de deslocamento água-gás. García-Jarana et al. (2008) avaliaram o efeito catalítico do KOH em resíduos orgânicos industriais. Os autores afirmam que a reação de deslocamento água-gás é acelerada pela adição de KOH e o produto intermediário da reação, o ácido fórmico, leva à maiores produções de H₂ e CO₂ por conta de sua decomposição. Watanabe et al. (2003) avaliaram o efeito catalítico do NaOH e verificaram que o rendimento de CO era inversamente proporcional à concentração de OH⁻, indicando que as reações de HCHO são regidas pela concentração OH⁻. Em outro trabalho de Watanabe et al. (2002) foram realizados ensaios de gaseificação em água supercrítica com n-hexadecano e lignina, empregando o NaOH como catalisador em temperaturas de 400 °C e 300 bar. A adição de NaOH aumentou a produção de H₂ em 4 vezes quando comparado com a reação sem a presença de NaOH. Kersten et al. (2006) verificaram que a adição de NaOH

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

ou KOH em processos catalíticos, regidos com Ru/TiO₂, promovem a reação de deslocamento água-gás, mas não afeta a taxa de conversão do carbono. No estudo de Yanik et al. (2008) o rendimento de H₂ aumentou significativamente ao ser empregado o K₂CO₃ ou trona (NaHCO₃Na₂CO₃·2H₂O) como catalisadores na gaseificação de compostos reais lignocelulósicos (caule de algodão e espiga de milho) e resíduos de curtume. Os catalisadores alcalinos foram importantes para atingir um elevado rendimento de H₂, mas pode causar corrosão, incrustações e entupimentos (SINAG et al., 2004). Xu et al. (2009) estudaram a gaseificação de compostos modelos (glicina e glicerol) em água supercrítica. No estudo foi utilizado um reator tubular de fluxo contínuo operado na faixa de temperatura de 380-500 °C e pressão de 250 bar, com presença ou não de Na₂CO₃. Os autores avaliaram que a presença do Na₂CO₃ intensificou a eficiência de gaseificação e, por conseguinte, o rendimento de hidrogênio. Guo et al. (2012) estudaram a influência do NaOH nas reações do ácido acético, fenol, metanol e mistura entre os três componentes nas condições de 550 °C e 250 bar em várias concentrações diferentes.

Sinağ et al. (2010) obtiveram consideráveis rendimentos de H₂ na gaseificação da glicose em temperaturas que variaram entre 400 e 500 °C e pressões de 300 a 500 bar na presença de K₂CO₃. De acordo com os autores, esse catalisador foi utilizado por ser o de maior ocorrência na biomassa real, além de não ser tão corrosivo como KCl e NaCl. No entanto, para a biomassa real o efeito do catalisador não foi tão eficiente.

D'Jesús et al. (2006a) observaram o efeito positivo sobre o rendimento do H₂ a partir da adição do KHCO₃ na gaseificação do amido de milho em água supercrítica. No entanto, o catalisador não influenciou de maneira significativa a

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

gaseificação do trevo e da silagem do milho. Schmieder et al. (2000) obtiveram excelentes rendimentos de H_2 ao adicionar KOH e K_2CO_3 aos seus experimentos com glicina, carboidratos e biomassa real nas temperaturas de 550 e 600 °C e pressão de 250 bar.

Apesar da eficiência da maioria dos catalisadores homogêneos, sua utilização resulta, também, em um problema de poluição, pois dificilmente é possível recuperar o catalisador do efluente. Outro problema consiste na incrustação desses catalisadores nas paredes dos reatores, visto que a solubilidade em água supercrítica é baixa (CORBO e MIGLIARDINI, 2009). Além disso, o reator pode sofrer severas corrosões em condições supercríticas, pois, o pH da solução alcalina é elevado. Esses fatores têm limitado a gaseificação em água supercrítica em processos comerciais. Contudo, faz-se necessário uma investigação com mais detalhes acerca desses problemas.

2.7. Efeitos das condições reacionais sobre os produtos

2.7.1. Concentração

A partir da literatura é possível verificar o efeito da concentração de biomassa sobre a distribuição dos produtos da reação da gaseificação com água supercrítica (ANTAL et al., 2000). A concentração é uma variável importante, pois, o rendimento do processo de gaseificação diminui à medida que a concentração de biomassa na alimentação diminui. Matsumura et al. (2005 e 2006) reportam em seus trabalhos que a glicose é gaseificada completamente apenas em pequenas concentrações: 0,001 M a 0,1 M (600 °C e 246 bar). Concentrações inferiores a 0,6 M, evitam a formação de fuligem

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

(MINOWA e FANG, 1998). Enquanto que, em concentrações acima desse valor, observa-se uma diminuição significativa (10-15%) do rendimento de H₂ (MATSUMURA et al., 2005).

A concentração também desempenha um papel importante para a melhoria da seletividade. No caso do metanol, altas concentrações de reagentes diminui o efeito da reação de deslocamento água-gás, aumentando assim a quantidade de CO e abrandando a quantidade de CO₂ (DILEO e SAVAGE, 2006; GADHE e GUPTA, 2005a; VAN BENNEKOM et al., 2011).

De maneira geral, conforme trabalhos observados na literatura (GUO et al., 2012; SUSANTI et al., 2010; THERDTHIANWONG et al., 2011a; van BENNEKOM et al., 2011), a eficiência da gaseificação/oxidação é beneficiada quando as concentrações dos efluentes estão bem diluídas, ou seja, quanto maior a proporção de água no efluente, maior é a eficiência de produção de H₂ ou degradação.

2.7.2. Temperatura

A temperatura tem grande influência sobre a distribuição de produtos. O aumento da temperatura leva ao consumo de sólidos de forma mais eficiente. Em temperaturas elevadas, a reforma do metano (CH₄) prossegue no sentido de elevação do rendimento de H₂ (SATO et al., 2003). Entre as temperaturas 600-700 °C e 250-300 bar, a glicose pode ser completamente gaseificada em H₂ e CO₂ (OSADA et al., 2006). Matsumura et al. (2005) realizaram a gaseificação da casca do coco em temperaturas entre 600 e 650 C e pressão de 345 bar e obtiveram as seguintes composições molares do gás

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

formado: H₂ (64%), CO₂ (33 %), CH₄ (2%) e CO (1%). Em temperaturas acima de 650 °C, a seletividade de H₂ e CO₂ aumenta de maneira significativa, enquanto que o rendimento de CO diminuiu (MATSUMURA et al., 2005).

Essa importância da temperatura nas reações de gaseificação é observada em grande parte dos trabalhos reportados da literatura especializada (AZADI et al., 2010; ELLIOTT, 2008; THERDTHIANWONG et al., 2011a; VAN BENNEKOM et al., 2011). De maneira geral, a elevação da temperatura eleva os níveis de eficiência da gaseificação e degradação do efluente.

2.7.3. Densidade da água

A densidade da água é provavelmente o parâmetro mais importante quando se trabalha em condições supercríticas, pois, influencia as interações entre catalisador e reagentes. Acredita-se que a taxa de reação e as composições de equilíbrio podem ser controladas alterando-se a densidade da água. A baixa densidade da água aumenta a quebra da lignina para a produção de hidrogênio (PETERSON et al., 2008). Postula-se que o aumento da presença de moléculas de água favorece a formação de CH₄ e CO₂ a partir de radicais de alquila (OSADA et al., 2004; SATO et al., 2003). Sato et al. (2003) observaram que a eficiência da gaseificação diminui em densidades superiores a 0,4 g.cm⁻³, o que conduz ao princípio de Le Chatelier (PETERSON et al., 2008).

A densidade da água está atrelada diretamente às condições de temperatura e pressão da reação. Ou seja, definir uma densidade significa

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

estabelecer as condições dessas duas variáveis. Geralmente, para a realização (simplificação) dos cálculos de densidade do fluido de entrada, o efluente é considerado como água pura.

2.7.4. Pressão

A pressão, acima de 221 bar (pressão crítica da água), é um fator que não apresenta significativa influência nas reações de gaseificação. O trabalho de Yan et al. (2007) apresenta essa característica da pressão. Os autores realizaram reações de gaseificação variando a pressão entre 280 a 345 bar e não verificaram expressiva elevação dos rendimentos de produção de H₂ ou de degradação do efluente. Conforme Azadi et al. (2009), pressões acima 221 bar não influenciam significativamente em gaseificações realizadas em reatores contínuos. Guo et al. (2007) também verificaram que pressões entre 221 bar e 300 bar não influenciam significativamente o rendimento de H₂.

2.7.5. Oxidação

A introdução de oxigênio nas reações de oxidação melhora os rendimentos de H₂ e CO₂ (WATANABE et al., 2003). A adição de oxigênio na forma de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é umas das formas mais utilizadas nas reações de oxidação supercrítica, melhorando a eficiência da gaseificação. No entanto, se a concentração de H₂O₂ for elevada, tem-se uma redução do valor energético do produto (MATSUMURA et al., 2006). Kıpçak e Akgün (2012) utilizaram O₂ na gaseificação supercrítica de águas residuais da indústria de óleo de oliva e verificaram que a quantidade do produto gasoso aumentou, no

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

entanto, os rendimentos de H_2 e CH_4 e C_2H_6 foram diminuídos e o CO_2 aumentou. De acordo com a literatura (ERKONAK et al., 2008; SÖĞÜT et al., 2011; VERIANSYAH et al., 2011, 2007), a utilização de oxidantes melhora expressivamente a degradação de efluentes. Ou seja, para tratamento de efluentes e águas residuais, a oxidação supercrítica é a metodologia mais adequada.

2.7.6. Tempo de residência

Em trabalhos reportados da literatura (BYRD et al., 2007; HENDRY et al., 2011; KIRTAY, 2011; SHIN et al., 2009a; THERDTHIANWONG et al., 2011b) verifica-se que reações de gaseificação com elevados tempos de residência apresentam maiores rendimentos de produção de H_2 . O tempo de residência pode ser manipulado através da vazão de alimentação ou através do tamanho do reator. Desta maneira, para aumentar o tempo de residência faz-se necessário trabalhar com a menor vazão de alimentação possível e/ou com reatores com grandes comprimentos (quando possível). A utilização de catalisadores pode diminuir a influência do tempo de residência, pois, aceleram as reações de gaseificação e melhoram os rendimentos de hidrogênio. A influência do tempo de residência também é um fator essencial na degradação de efluentes.

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

2.8. Desafios operacionais da gaseificação em água supercrítica

2.8.1. Obstrução do reator

Um dos avanços necessários para a gaseificação da biomassa em água supercrítica é a prevenção do entupimento do reator. A maioria das pesquisas realizadas nesta área tem empregado reatores tubulares devido à pequena escala de reação e à robustez das estruturas tubulares, mais duradouras a altas pressões, uma característica não encontrada em reatores de tanque, tais como autoclaves. Reatores tubulares também são adequados para a análise de reação, no entanto, são suscetíveis a paradas devido ao seu entupimento, causado pelo acúmulo de cinzas em seu interior (ANTAL et al., 2000; XU et al., 1996; YU et al., 1993). Esse entupimento (shut-down) representa um problema para a conversão em processos convencionais de biomassa.

2.8.2. Alimentação/bombeamento

Alimentar uma mistura de 15% em peso de serragem de madeira, restos de comida, lodo ou algas em um reator operando em pressões acima de 221 bar é um desafio, inclusive em escala laboratorial, visto, a dificuldade de obtenção de bombas de altas pressões capazes de bombearem eficazmente concentrações elevadas de sólidos (PETERSON et al., 2008). Pesquisadores tem resolvido este problema através de uma série de meios, incluindo o uso de géis de amido a partir de bombas de cimento. Antal et al. (2000) alimentaram, de maneira contínua, serragem suspendendo-a em gel de amido. Além disso,

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

um dispositivo bem sucedido para a alimentação de lamas em alimentadores coaxiais alternativos vem sendo sugerido (MATSUMURA et al., 2005).

Em geral, existe um limite de teor de matéria seca que estas bombas podem trabalhar. Concentrações na ordem de 20% ou menos em massa, a depender do tipo de biomassa e de seu pré-tratamento. Por exemplo, lamas de esgoto podem ser bombeadas em até 40% em massa de matéria seca (KRUSE, 2010).

2.8.3. Reator

2.8.3.1. Materiais e corrosão

A corrosão é influenciada pela dissociação de ácidos, sais e bases e solubilidade de gases e produtos líquidos. Nenhum material pode compreender a todas as condições, mas alguns materiais são resistentes à corrosão sob condições especificadas. Os materiais típicos são os aços inoxidáveis, ligas à base de níquel, titânio, tântalo, metais nobres e cerâmicas.

Segundo Kritzer et al. (1999), o titânio é resistente se nenhum sulfato ou fosfato encontrar-se presente em soluções de HCl até 600 °C. Contudo, não é resistente a soluções contendo H₂SO₄ ou H₃PO₄. O tântalo é resistente, em temperaturas próximas a 350 °C, ao HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄. Ligas a base de níquel são atacadas por soluções ácidas de alta densidade (>300g.mL⁻¹), mas não em baixas densidades de soluções supercríticas.

Materiais com bases de alumina e zircônio são resistentes contra a oxidação a altas temperaturas de soluções ácidas de H₃PO₄, mas não contra as soluções de H₂SO₄. Em soluções neutras, na ausência de cloreto, a

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

resistência à corrosão de ligas a bases de níquel, alumina de alta pureza, óxidos (CeO_2 e ZrO_2) estabilizados e cerâmica é elevada. Em soluções alcalinas subcríticas, na presença de cloreto, a resistência à corrosão de ligas à base de níquel, ZrO_2 e cerâmica são elevadas. Materiais de alumina são fortemente atacadas (KRITZER et al., 1999).

Botella et al. (2003) verificaram que a utilização de aço inoxidável 316L ou liga C-276, na presença de íons de cloreto ou hidrônio, não é recomendada, enquanto que o titânio é recomendado para a oxidação de resíduos orgânicos na temperatura de 400 °C e pressão de 280 bar. Em um reator de aço inoxidável de fluxo contínuo em água supercrítica, Hayward et al. (2003) realizaram testes de corrosão a uma pressão de 400 bar e temperaturas de 250 °C, 375 °C e 420 °C. A taxa de maior corrosão observada ocorreu a 375 °C, ou próximo da temperatura crítica. A adição de peróxido de hidrogênio aumentou significativamente a corrosão do aço.

Superligas à base de níquel (Ni-Cr-Mo) (Inconel 625; Hastelloy C276 e Inconel 686) formam uma importante classe de materiais de engenharia por combinarem a elevada resistência mecânica à alta temperatura com excelente resistência à oxidação. Tornando-as especialmente destinadas a aplicações em alta temperatura. Outros elementos como Mo, Al e W também podem participar da formação da camada passivadora, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão, especialmente corrosão localizada (COSULTCHI et al., 2001; YAMAMOTO et al., 2007). De acordo com Chang et al. (2012), ligas de níquel 625 tem sido amplamente utilizada na indústria química e nuclear. A composição de liga metálica inclui 625 níveis relativamente elevados de Cr e

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Mo, que conduzem a uma boa resistência corrosiva e mecânica (vide Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Composição química da liga de níquel 625 (CHANG et al., 2012).

Elemento	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Mn	Al	Ti	Si
% atômico	61	21	7,9	4	3,75	0,5	0,15	0,14	0,38

Esta alta resistência à corrosão é alcançada similarmente aos aços inoxidáveis através da formação de um filme passivo de óxido de cromo sobre a superfície da liga, protegendo o material contra a ação do meio corrosivo (LU, 2010; PIERAGGI et al., 2005). Kritzer, (2004) faz um esboço dos tipos de corrosão decorrentes do processo em água supercrítica. Dentre elas podemos citar a corrosão por pitting, corrosão geral, corrosão intergranular, corrosão transgranular e corrosão sob tensão.

Para serem mais resistentes às corrosões, os reatores necessitam seguir alguns parâmetros de materiais. Dentre eles, temos os aços inoxidáveis a base de ligas. O Cromo, como elemento de liga, melhora a resistência contra meios ácidos e oxidantes e reduz a corrosão por pitting e o níquel melhora o comportamento de corrosão em meio alcalino. Molibdênio provoca um efeito de passivação (que é uma modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade, mais catódico ou mais nobre, devido à formação de uma película de produto de corrosão, denominada película apassivante) a baixos potenciais de redução, onde outras ligas mostram dissolução ativa (KRITZER, 2004). Conseqüentemente, a primeira escolha de uma liga é usada em meios altamente oxidantes a soluções ácidas em moderadas temperaturas. No entanto, como mencionado acima, a tendência para formação de cromato

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

aumenta com a temperatura, e assim, o cromo perde o seu efeito protetor (KRITZER, 2004).

2.8.4. Considerações operacionais

Além das questões brevemente já expostas, a natureza essencialmente econômica, deve ser considerada (MATSUMURA et al., 2006): Custo de capital inicial; Efeito do custo do bombeamento da biomassa ao longo do processo; Transferência e recuperação de energia térmica: esta tecnologia funciona à temperaturas elevadas e têm exigências rigorosas para aquecimento. Isto faz com que seja muito importante para a otimização do sistema energético a recuperação do calor a partir do efluente quente, para aquecimento dos reagentes na entrada; Perda do catalisador em fase homogênea, devido à dificuldade de recuperação; Pode haver problemas em fases posteriores do aumento de escala devido à dificuldade de separação dos efeitos catalíticos das paredes do reator em relação aos catalisadores atuais.

Material do reator, baixas concentrações de biomassa e temperaturas acima de 500 °C elevam significativamente a gaseificação da biomassa. A utilização de alguns óxidos ou metais alcalinos, dependendo da quantidade e tempo de reação, pode diminuir a eficiência da gaseificação e consequentemente o rendimento de H₂.

O tempo de residência é outro fator que depende da reação e do design do reator experimental. Em alguns casos, curtos períodos de tempo são suficientes para a máxima gaseificação da biomassa. No entanto, em outros casos, longos períodos de tempo são necessários. A utilização de oxigênio, na

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

forma de oxidantes aumenta significativamente os rendimento e seletividade do H_2 para curtos períodos de reação não catalítica. Para reações prolongadas, sua eficiência é reduzida. A pressão acima da crítica é um fator que não apresenta melhores resultados.

2.9. Percepção termodinâmica na gaseificação

A variação das características físico-químicas da biomassa apresenta efeitos na gaseificação e qualidade dos produtos. Assim, a termodinâmica pode ser uma ferramenta de engenharia muito útil na avaliação das condições ótimas de operação da gaseificação em água supercrítica: composição da biomassa (tipo da biomassa), concentração, temperatura e pressão. Através de análises termodinâmicas é possível determinar os limites teóricos das distribuições químicas das espécies em equilíbrio químico.

Resultados termodinâmicos são, em princípio, “independentes das reações”, do tipo de reator ou tempo de reação e limitando, nesse aspecto, as previsões termodinâmicas (HIGMAN e BURGT, 2008). No entanto, previsões acerca dessas limitações termodinâmicas são obtidas a partir de modelos cinéticos (BARATIERI et al., 2008).

Segundo deLasa et al. (2011), no equilíbrio químico, um sistema de reação atinge uma condição onde a entropia é maximizada e a energia livre de Gibbs é minimizada. Usualmente, duas abordagens são observadas na literatura para a modelagem de equilíbrio: a) estequiométrica e b) não-estequiométrica. A abordagem estequiométrica exige uma reação definida para todas as espécies químicas. Na formulação não-estequiométrica, por outro lado, quaisquer componentes químicos particulares da biomassa são

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

considerados. A única entrada que deve ser especificada é a composição de alimentação dos reagentes. Os mesmos podem ser obtidos a partir de dados da análise final. Este método é particularmente apropriado para as reações com mecanismos e correntes de alimentação incertas e composição química da biomassa desconhecida. Embora o modelo não-estequiométrico apresente previsões satisfatórias das proporções H_2/CO e das mudanças das espécies químicas relacionadas às condições operacionais, em muitos casos, dados as previsões referentes ao gás de síntese, observados experimentalmente, se desviam da composição de equilíbrio esperada.

2.10. Aplicação da gaseificação/oxidação em água supercrítica em efluentes de laticínios e lixiviados

A utilização da água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial.

Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos. Os efluentes líquidos ao serem despejados com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores e conseqüentemente a sua poluição (degradação).

Diante disto, uma breve abordagem acerca da problemática dos efluentes de laticínios e águas residuais (lixiviados), objetivo de estudo deste

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

trabalho, inserida no contexto da aplicação da tecnologia de gaseificação/oxidação supercrítica, é realizada a seguir.

2.10.1. Laticínios

A indústria de laticínios se destaca como um grande potencial econômico no setor alimentício (MURARI et al., 2013; SARKAR et al., 2006; SOUZA e SOUZA, 2013). Conseqüentemente, o potencial de geração de efluentes, conectados aos mais diversos tipos de produtos gerados (leite, bebidas lácteas, queijo, doces, sorvetes, cremes, entre outros), torna-se um grande problema, tanto ambiental quanto econômico (BRIÃO e TAVARES, 2012, 2007; GLITHERO et al., 2013).

Os efluentes gerados por essas indústrias são significantes poluidores por apresentar, em geral, grande concentração de matéria orgânica (carboidratos, proteínas e gorduras) e inorgânica (DEMIREL et al., 2005; SARAIVA et al., 2009). Seu lançamento em corpos hídricos pode diminuir a concentração de oxigênio dissolvido (DEMIREL et al., 2005 e SARAIVA et al., 2009).

Produtos como o queijo, dependendo do processo, geram até 10 litros de efluente (soro de leite) para 1 kg de queijo processado (BRIÃO e TAVARES, 2012 e SÖĞÜT et al., 2011). Além disso, a demanda de água necessária para geração dos produtos lácteos é um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias de laticínios (SARAIVA et al., 2009). Dependendo do tipo de instalação, do sistema de limpeza e seu gerenciamento, a quantidade de água consumida pode ultrapassar consideravelmente o volume de leite processado.

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Estima-se que o consumo médio de água pode chegar até 10 litros/kg de leite recebido na indústria (BRIÃO e TAVARES, 2012; VOURCH et al., 2005). No entanto, cerca de 80% (BRIÃO e TAVARES, 2012, 2007) deste consumo estão relacionados à sanitização de laticínios. Reporta-se ainda que neste processo podem ser perdidos até 3% do volume de leite processado (VOURCH et al., 2008).

Os efluentes gerados nas indústrias de leites e derivados são ricos em gorduras, carboidratos, principalmente a lactose, sais e compostos proteicos. O soro de queijo, um dos efluentes de maior volume, é composto, principalmente, por água (93 e 94%), lactose (4,5 e 5,0%), proteínas solúveis (0,7 e 0,9%) e sais minerais (0,6 a 1,0%) (GONZÁLEZ, 1996). Além disso, diversos compostos referentes aos processos e à limpeza, como ácidos, fosfatos, agentes alcalinos (NaOH e KOH) e agentes oxidantes podem ser encontrados no efluente (BALANNEC et al., 2002; BRIÃO e TAVARES, 2012).

Uma alternativa de aproveitamento deste efluente de maneira energética é a geração de hidrogênio a partir da gaseificação supercrítica. Os efluentes provindos das indústrias do leite apresentam aproximadamente 90% de água, sendo um ótimo efluente para gaseificação em condições supercríticas (BALANNEC et al., 2002; BRIÃO e TAVARES, 2007).

No contexto voltado para a gaseificação em água supercrítica de efluentes da indústria de laticínios, poucos são os trabalhos encontrados na literatura. Muangrat et al. (2011) estudaram a gaseificação do soro de leite em água subcrítica na faixa de 300 a 390 °C e 95 a 245 bar de temperatura e pressão, respectivamente, sob a presença de NaOH e H₂O₂, alcançando até 40% do hidrogênio teórico possível. Sögüt et al. (2011) realizaram um estudo

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

direcionado apenas à oxidação parcial do soro de leite utilizando H_2O_2 em temperaturas de 400 a 650 °C e pressão de 250 bar, obtendo uma remoção de COT de até 99%.

Desta forma, com a finalidade de agregar informações ao processo de oxidação (supercritical water oxidation - ScWO) e gaseificação (supercritical water gasification ScWG) de efluentes da indústria de laticínios, este trabalho teve como objetivo gaseificar a lactose (composto modelo) e o soro de leite (efluente real) em água supercrítica, utilizando sais alcalinos (NaOH, KOH e Na_2CO_3) e oxidantes (peróxido de hidrogênio e tert-butil hidroperóxido), tendo como foco a produção do H_2 e degradação da biomassa.

As reações foram conduzidas em temperaturas que variaram de 550 °C a 700 °C, concentrações em massa de lactose (massa de lactose/massa de água) de 0,5% a 2,5%, vazão de alimentação de 5 g.min⁻¹ e 7 g.min⁻¹ e pressão de 225 bar. Os gases produzidos na gaseificação da lactose foram analisados em cromatógrafo a gás e os líquidos em analisador de COT.

2.10.2. Lixiviado

O lixiviado gerado na degradação de resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários é um efluente complexo com alta concentração de poluentes potencialmente adversos ao ambiente. Possui elevadas quantidades de matéria orgânica e inorgânica, substâncias húmicas, nitrogênio amoniacal, metais pesados, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos, podendo contaminar águas subterrâneas e superficiais e contribuir para a poluição do solo (GONG e DUAN, 2010).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Na maioria dos aterros, a forma de tratamento do lixiviado se dá por meio de processos biológicos - aeróbio (lodos ativados, lagoas aeradas e filtros biológicos) e anaeróbio (lagoas) (ZOU et al., 2013). Entretanto, lançando mão somente do uso do tratamento biológico não é possível alcançar uma eficiência satisfatória na degradação da matéria orgânica (WANG et al., 2011) suficiente para atingir padrões de lançamento em corpos receptores, além de apresentarem, em sua maioria, necessidade de grandes áreas e o inconveniente de gerar quantidades consideráveis de lodo.

Essas constatações levam à necessidade de desenvolvimento de estudos e aplicações de técnicas inovadoras que possam permitir um tratamento com menor necessidade de área para sua implantação, menor tempo de processo e redução ou eliminação da geração de lodo e ainda que possam garantir um efluente final com características compatíveis com os padrões de lançamento recomendados pela legislação.

Métodos físico-químicos, como coagulação-floculação, precipitação-adsorção (IMAI et al., 1998; SILVA et al., 2004), oxidação química (SMITH e WANG, 2003) e incineração são técnicas também aplicadas, no entanto, são insuficientes no tratamento completo deste efluente (ZOU et al., 2013).

Alguns estudos sobre tratamento de lixiviados por meio de processos avançados, como ozonização, reação Fenton, foto-oxidação catalítica e processos com membranas, vem sendo desenvolvidos na Rede Tratalix, financiada pela FINEP, da qual o Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá faz parte. Nesses estudos foi constatada a dificuldade de tratamento do lixiviado gerado em aterros sanitários, bem como

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

a dificuldade de generalização do seu tratamento, face às suas complexas características.

Neste sentido, a aplicação da oxidação em água supercrítica no tratamento de lixiviados torna-se uma tecnologia indispensável, visto o imenso potencial da água supercrítica na descontaminação de efluentes contendo poluentes orgânicos (WANG et al., 2011).

Poucos são os trabalhos reportados na literatura relacionados à oxidação supercrítica de lixiviados. O trabalho de Gong e Duan (2010) reporta a influência da oxidação supercrítica na redução dos parâmetros de DBO e DQO. Para o parâmetro da DBO, os autores obtiveram reduções de aproximadamente 97% (para uma concentração inicial de DBO de 1200 mg.L^{-1}) em condições de temperatura e pressão de 322 a 431 °C e 180 a 300 bar, respectivamente. Nessas mesmas condições, a redução da DQO foi de aproximadamente 98% (para uma concentração inicial de DQO de 1100 mg.L^{-1}). Contudo, esses experimentos foram conduzidos com grande excesso de oxidante, aproximadamente $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 (aproximadamente 200 mL de oxidante por litro de lixiviado). Wang et al. (2011) obtiveram em seus experimentos de oxidação supercrítica de lixiviados reduções de DQO de aproximadamente 94%, para temperatura e pressão de 500 °C e 250 bar, respectivamente. No entanto, os experimentos foram conduzidos com um excesso de 350% de O_2 (em relação ao oxigênio dissolvido inicialmente na amostra de lixiviado). Semelhantemente, Zou et al. (2013) obtiveram reduções de DQO superiores a 90%, no entanto, utilizaram excesso de O_2 de aproximadamente 300% (para cada litro de lixiviado foram utilizados 300 mL de H_2O_2).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Embora esses trabalhos apresentem resultados satisfatórios de redução dos parâmetros de DQO, eles são baseados em experimentos realizados com elevado excesso de oxidantes. Em alguns casos o excesso se aproxima a 1/3 (um terço) do volume do lixiviado. Trabalhos que apresentem experimentos sem a utilização de oxidantes não são reportados na literatura.

Desta forma, com o escopo de agregar mais informações ao processo de oxidação supercrítica de lixiviados (águas residuais), este trabalho teve como objetivo a realização de reações de oxidação supercrítica sem a utilização de oxidantes. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas que variaram de 550 °C a 700 °C, concentração inicial da DQO de 1580 mg.L⁻¹ a 2000 mg.L⁻¹, vazão de alimentação de 6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹ e pressão de 225 bar. Foram realizadas análises de parâmetros físico-químicos e análises dos gases produzidos nessas reações.

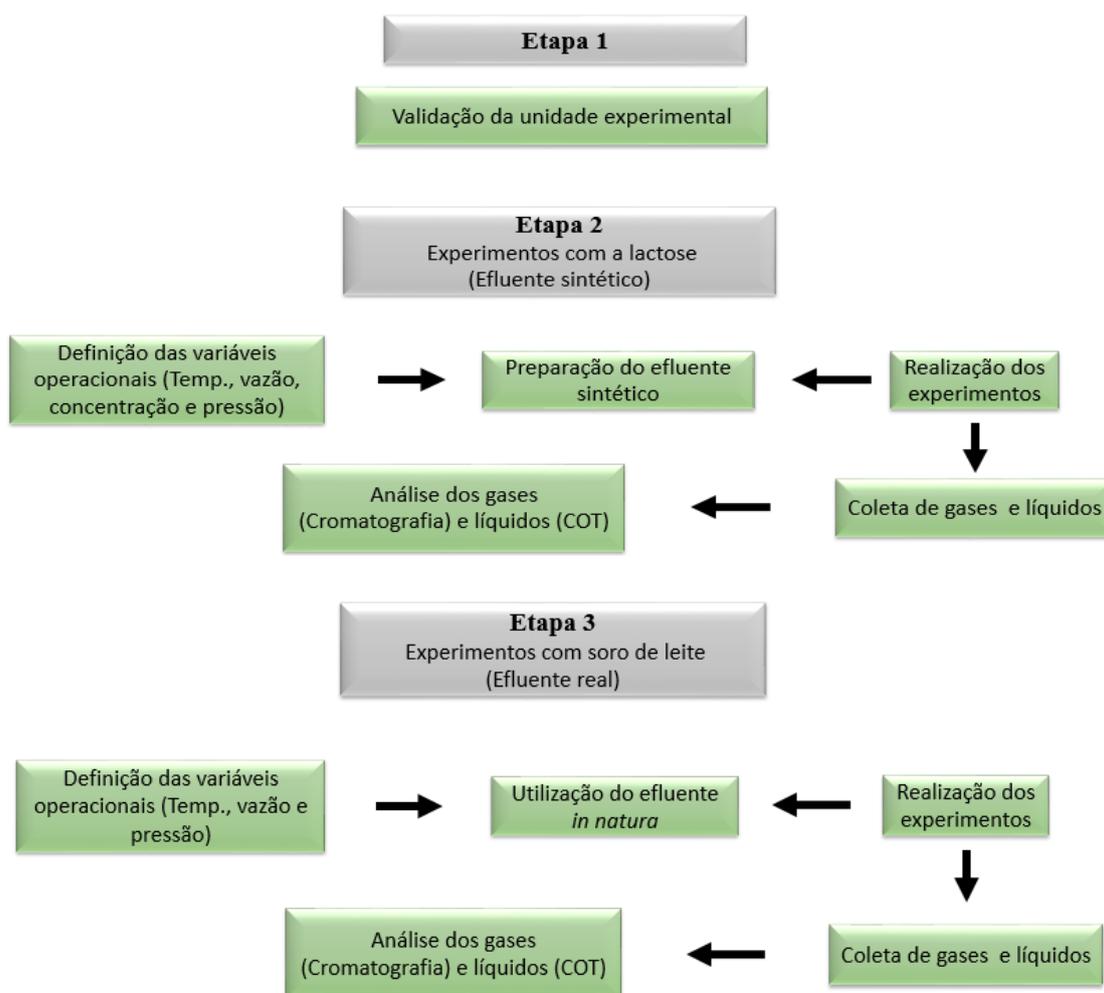
Assim, os resultados obtidos neste trabalho servirão como base para a realização futuras pesquisas que promovam a utilização de diferentes oxidantes/catalisadores que viabilizem economicamente o processo.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

3. Materiais e Metodologia Experimental

Neste Capítulo são apresentadas as especificações dos materiais, com descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais como caracterização dos gases produzidos, determinação do carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez e absorvância. As reações foram realizadas a partir de matrizes experimentais, onde as variáveis de operação foram escolhidas conforme revisão de literatura e especificações técnicas do aparato experimental. Na Figura 3.1 é apresentada a estrutura de obtenção dos dados experimentais.



Capítulo 3: Materiais e Metodologia

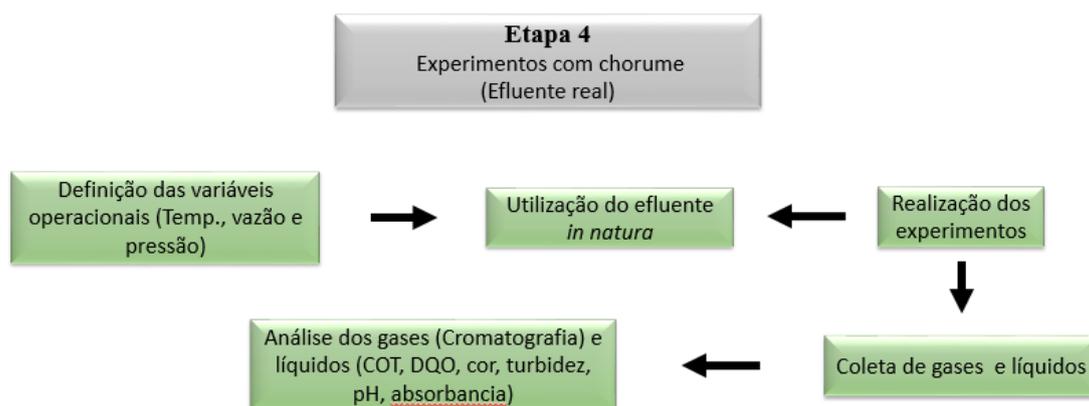


Figura 3.1. Etapas experimentais

3.1. Materiais O etanol (99,5%) foi fornecido Sigma-Aldrich (Brasil). A lactose mono-hidratada (> 98,0%) utilizada neste estudo foi fornecida pela Anidrol (Brasil). Os catalisadores alcalinos, KOH, NaOH e Na₂CO₃ foram fornecidos pela Synth (Brasil). Os oxidantes, peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) e tert-butil hidroperóxido 70% (t-BHP) foram fornecidos pela Synth (Brasil) e Sigma-Aldrich (Brasil), respectivamente. O soro de leite foi cedido pela Laticínios Latco Ltda, localizada na cidade de Cruzeiro do Oeste-PR. O lixiviado foi cedido pela Estação de tratamento de efluentes Objetiva, localizada na cidade de Maringá-PR. Os demais reagentes químicos, utilizados nas análises dos produtos, foram obtidos com pureza analítica.

3.2. Aparato e Procedimento Experimental

O esquema do aparato experimental utilizado para produção de hidrogênio e degradação dos efluentes é apresentado na Figura 3.2, sendo composto por um reator de fluxo contínuo, construído em aço inox tipo Inconel 625, pré-aquecedor, condensador e tubulações, construídos/moldados em aço

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

inoxidável 316. As especificações do aparato experimental está listado na Tabela 3.1.

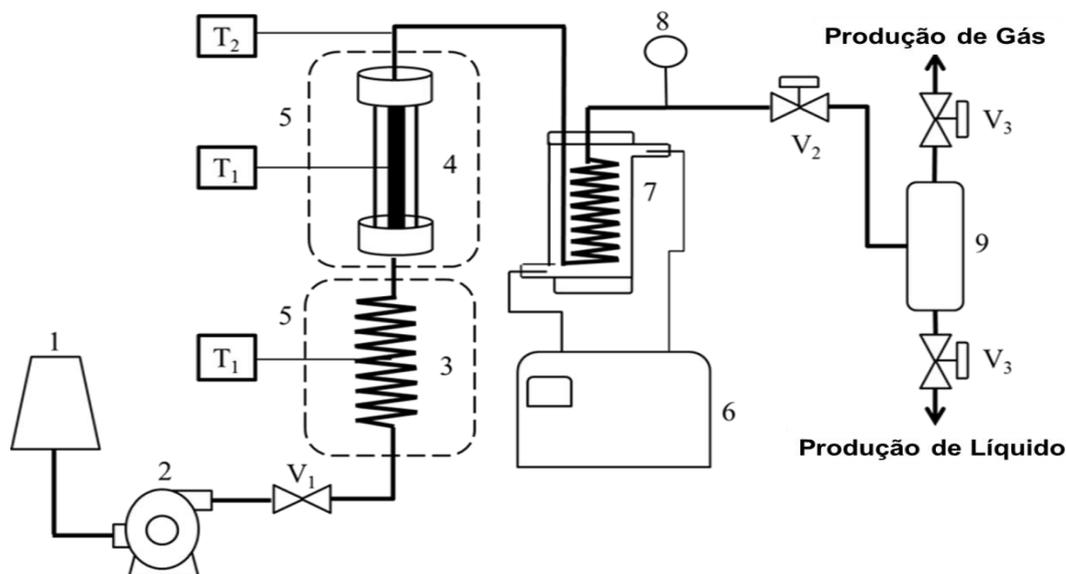


Figura 3.2. Esquema do aparato experimental de gaseificação supercrítica: 1 - Reservatório da mistura reacional; 2 - Bomba de alta pressão (tipo HPLC); 3 - Pre-aquecedor; 4 - Reator; 5 - Forno bipartido; 6 - Banho Termostatizado; 7 - Condensador; 8 - Manômetro; 9 - Separador de Fases; T₁ - Controlador de Temperatura; T₂ - Indicador de Temperatura; V₁ - Válvula de Via Única; V₂ - Válvula Back-Pressure; V₃ - Válvulas.

Tabela 3.1. Componentes do equipamento.

Partes	Material	Diâmetro Interno (m)	Diâmetro externo (m)	Comprimento (m)
Condensador	Aço Inox 316	3.175×10^{-3}	6.35×10^{-3}	2.5
Forno do reator	Aço Inox 304			
	Revestido internamente com lã de Rocha	0.1	0.3	0.3
Forno do pré-aquecedor	Aço Inox 304			
	Revestido internamente com lã de Rocha	0.1	0.3	0.4
Separador de fases	Aço Inox 316	0.045	0.07	0.16
Pre-aquecedor	Aço Inox 316	3.175×10^{-3}	6.35×10^{-3}	6.0
Reator	Inconel 625	0.013	0.04	0.2

O procedimento experimental inicia-se a partir da sucção da mistura reacional (efluente de lactose ou lixiviado) contida em um reservatório de vidro (1) por meio de uma bomba de alta pressão (Thar P50) (2). A mesma é

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

transportada através de um tubo de aço inoxidável 316 (1,5 m de comprimento e diâmetro externo de 3,175 mm (1/8 in)) até a válvula V_1 (válvula de via única). Em seguida, a mistura reacional é distribuída até o pré-aquecedor (3), (6 m de comprimento e diâmetro de 6,35 mm (1/4 in)). A mistura reacional, devidamente pré-aquecida, é alimentada até o reator (4), (0,2 m de comprimento e diâmetro interno de 13 mm). O aquecimento do reator e do pré-aquecedor é realizado por meio de dois fornos bipartidos (5), equipados cada um, com duas resistências infravermelhas em cerâmicas (Corel, São Paulo-SP, Brasil) com potência de 1000 W. O acionamento das resistências é realizado por controladores (Novus, Porto Alegre-RS Brasil), conectados aos termopares do tipo J (T_1 e T_2) (incerteza ± 1.0 °C) em contato ao pré-aquecedor e reator. Após percorrer o reator, a mistura resultante segue por um tubo de aço inoxidável 316 (2,5 m de comprimento e diâmetro externo de 1/4 in) para troca de calor com o ambiente externo. O monitoramento da temperatura foi realizado por um indicador de temperatura tipo T (T_3) (incerteza ± 1.0 °C, Novus, Porto Alegre-RS Brasil). Em seguida, a mistura resultante entra no condensador (7), uma serpentina de aço inoxidável 316 (2,5 m de largura e diâmetro externo de 1/4 in) para resfriamento à temperatura de 10 °C. A pressão foi ajustada por meio da válvula back-pressure (V_2) e observada em um manômetro (8). No separador de fases (9) ocorre a separação entre a fase líquida e vapor. A fase líquida é composta por água e biomassa não reagida e outros produtos formados na reação e a fase vapor composta pelos produtos gasosos da reação, principalmente por, H_2 , CO , CO_2 e CH_4 .

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

3.3. Análises químicas

A composição do gás produzido durante a degradação da lactose e do lixiviado foi determinada por cromatografia gasosa (GC Agilent 7890A, USA) utilizando uma coluna 30 m x 0.535 mm x 20 μ m (HP-PLOT Molesieve/5A columns, USA), utilizando hélio como gás de arraste e dois detectores em série: detector de condutividade (TCD e detector de ionização de chama (FID). A temperatura da coluna foi mantida durante 5 min a 40 °C. Após, foi aumentada até 180 °C durante 10 min, em seguida elevada a 250 °C utilizando uma taxa de 5 °C.min⁻¹, e, finalmente, mantida a 250 °C por 10 min.

As determinações dos dados de carbono orgânico total (COT) foram realizadas por meio de um analisador de carbono, (Shimadzu – Total Organic Carbon Analyzer - TOC-L CPH/CPN, Kyoto, Japan) conforme descrito por APHA et al. (2005). A concentração de carbono orgânico total foi obtida pela diferença entre a concentração de carbono total e a de carbono inorgânico. As amostras foram filtradas em membrana (0,45 μ m) e acidificadas até pH 2 e armazenadas a 4°C, para posterior análise no analisador de carbono, conforme metodologia de APHA et al. (2005).

A determinação da DQO foi realizada pelo método colorimétrico, conforme metodologia de APHA et al. (2005). Onde, a digestão das amostras foi realizada por meio de reator COD-Hach reactor. As leituras de DQO, cor a 455 nm e turbidez foram realizadas em um espectrofotômetro Hach DR/2010 (Hach - Colorado, USA) utilizando softwares e curvas analíticas apropriados para cada parâmetro. Para a determinação da Absorbância, utilizou-se o equipamento de espectrofotômetro (HACH LANGE, DR/5000) no comprimento

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

de onda em 254 nm (UV254). Deve ser enfatizado que a absorvância a 254 nm foi utilizada como parâmetro indicado de degradação de substâncias húmicas húmicas e fulvicas. O pH foi medido utilizando um medidor de pH digital (Digimed DM-2, Brasil). All chemical analyzes were carried out in triplicate.

3.4. Relações Matemáticas para Análises de Produção de Gases

O rendimento de H₂ (Y_{H2}), rendimento das *j* espécies de carbono (Y_{*j*}), fração molar dos produtos gasosos (X_{*i*}), redução do COT, DQO, cor, turbidez e absorvância foram calculados com as seguintes equações (1-8):

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{\text{mol de } H_2 \text{ na } F_{saída}^i}{\text{mol de } H_2 \text{ na } F_{lactose, entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$Y_j(\%) = \frac{\text{mol de espécies de carbono } j \text{ na } F_{saída}^i}{\text{mol de átomos de carbono na } F_{lactose, entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$X_i = \frac{F_{saída}^i}{\sum_i F_{saída}^i} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Redução_COT}(\%) = \frac{COT_{entrada} - COT_{saída}}{COT_{entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\text{Redução_DQO}(\%) = \frac{DQO_{entrada} - DQO_{saída}}{DQO_{entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\text{Redução_Cor}(\%) = \frac{Cor_{entrada} - Cor_{saída}}{Cor_{entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\text{Redução_Turbidez}(\%) = \frac{Turbidez_{entrada} - Turbidez_{saída}}{Turbidez_{entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\text{Redução_Absorvância}(\%) = \frac{Absorvância_{entrada} - Absorvância_{saída}}{Absorvância_{entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. (8)}$$

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

em que $F_{lactose,entrada}$ e F_{saida}^i representam a vazão molar da lactose e espécies i na entrada e saída do reator, respectivamente.

O tempo de residência (τ) foi calculado a partir da Eq. (9), conforme trabalho de (VAN BENNEKOM et al., 2011):

$$\tau = \frac{V_r \cdot \rho_{T,P}}{\phi_{m,STP}} \quad \text{Eq. (9)}$$

Em que V_r é o volume geométrico do reator, $\rho_{T,P}$ é a densidade da água (média) na temperatura e pressão da reação e $\phi_{m,STP}$ é o fluxo mássico em condições normais de temperatura e pressão. Para todos os cálculos do tempo de residência a alimentação foi assumida como água pura.

3.5. Análise Termodinâmica do Sistema Reacional

Os cálculos da análise termodinâmica empregando o método de minimização de Gibbs para a gaseificação da lactose foram realizados a partir do trabalho de Voll et al. (2009). Os autores utilizaram a metodologia de minimização da energia livre de Gibbs do sistema, em que a solução fornece o número de mols de cada uma das espécies na forma gasosa. Para resolução dos problemas de equilíbrio químico foi utilizado o software GAMS® 21.6 (General Algebraic Modeling System) acoplado ao solver CONOPT2.

3.6. Validação Operacional da Unidade Experimental – Gaseificação do Etanol

Ensaio experimentais para verificação da operacionalidade e confiabilidade mecânica/experimental da unidade de trabalho foram realizados

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

utilizando as condições experimentais $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P=250\text{ bar}$ e concentração molar de etanol em água de 5%, reportadas no artigo de Therdthianwong et al. (2011a). A conversão do etanol, seletividade dos produtos e o rendimento do H_2 foram determinados.

Os experimentos ocorreram em um período de quatro horas a partir do momento em que o sistema alcançou as condições estabelecidas. As alíquotas experimentais, para análise em cromatógrafo, foram coletadas em um intervalo de tempo de 60 minutos. As amostras líquidas foram coletadas em “vials” e as amostras gasosas foram coletadas a partir de ampolas gasométricas de vidro, específicas para este fim. Os experimentos foram conduzidos sem a presença de catalisadores, no entanto, foi utilizado liga de Inconel 625 como recheio do reator. Na Tabela 3.2 encontram-se os dados experimentais obtidos neste trabalho.

Tabela 3.2. Dados experimentais da gaseificação do etanol.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Y_{H_2} (%)	X_{EtOH} (%)	Fração molar (%)				
			H_2	CO_2	CH_4	CO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
550	43,4	88,3	50	11,5	22,4	15,9	0,2
600	65,9	99	49,5	17,4	23,4	9,7	0,1

*Pressão de operação: 225 bar. ** $u(T) = 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O comportamento da conversão do etanol (X_{EtOH}), fração molar dos produtos e do rendimento do hidrogênio (Y_{H_2}), realizada a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentado na Figura 3.3. Para este experimento, uma pequena elevação da conversão de etanol (X_{EtOH}) entre a primeira hora e a segunda hora é observada. Após isso, a conversão manteve-se praticamente constante. Verifica-se que o rendimento do H_2 (Y_{H_2}) manteve-se constante durante as quatro horas de experimento.

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

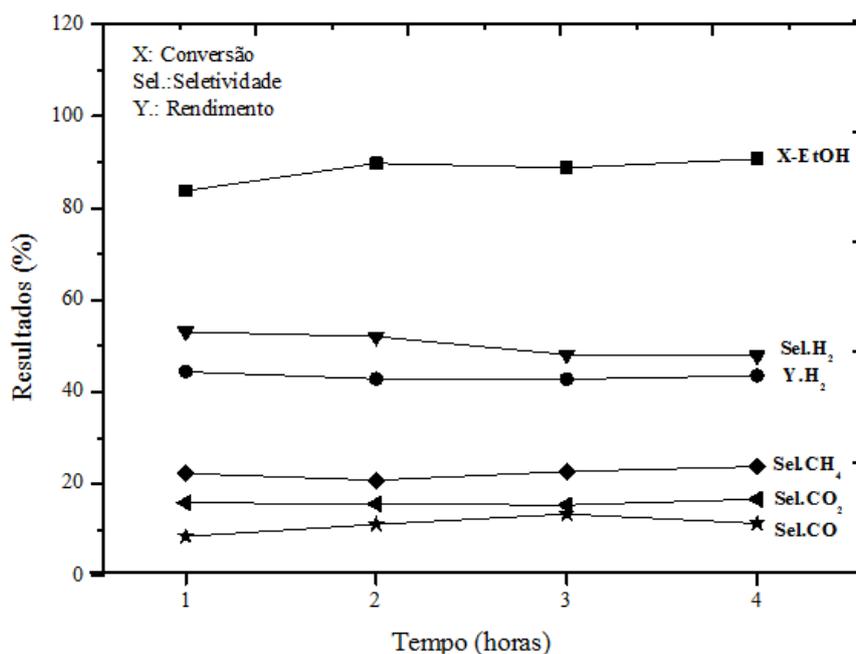


Figura 3.3. Resultados de conversão do etanol, fração molar dos produtos e rendimento de H₂ a 550 °C.

Estes resultados foram confrontados aos dados obtidos por Therdthianwong et al. (2011a) na mesma temperatura de 550 °C (vide Figura 3.4). Os dados comparados são uma média ponderada das quatro horas experimentais, conforme reportado da literatura.

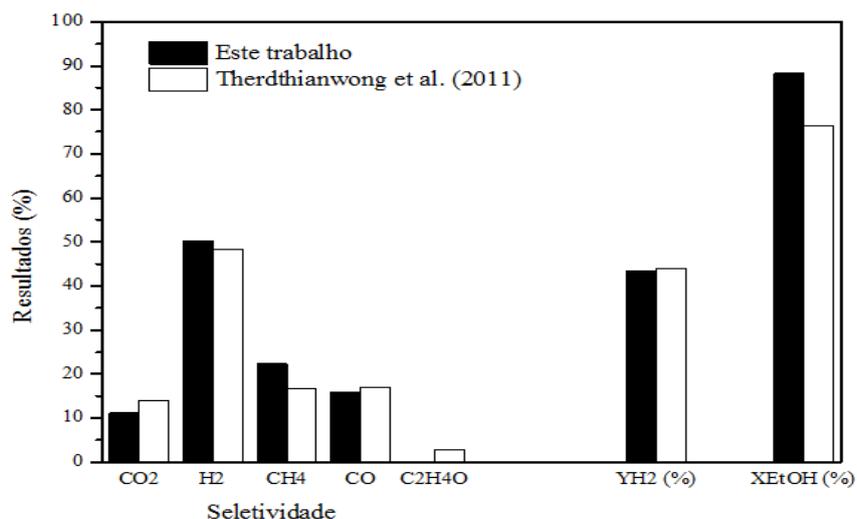


Figura 3.4. Comparação entre dados experimentais a 550 °C obtidos neste trabalho e dados reportados da literatura.

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

Os dados experimentais obtidos apresentaram boa coerência em relação aos dados de Therdthianwong et al. (2011a). No entanto, para os dados experimentais obtidos neste trabalho, a conversão do etanol foi significativamente maior que os dados da literatura. Provavelmente, isso se deve ao fato do acetaldeído, formado pela desidrogenação do etanol, ter sido completamente decomposto. Além disso, o recheio utilizado de liga Inconel 625 pode ter influenciado positivamente na conversão do etanol. No entanto, a fração molar do CH_4 é um pouco maior que os dados da literatura.

Uma discussão semelhante aos experimentos conduzidos a $550\text{ }^\circ\text{C}$ foi realizada para os experimentos na temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 3.5. Neste ensaio observa-se uma conversão do etanol de aproximadamente 100% em todo o experimento. Não houve significativas alterações nas composições molares dos produtos e rendimento de H_2 .

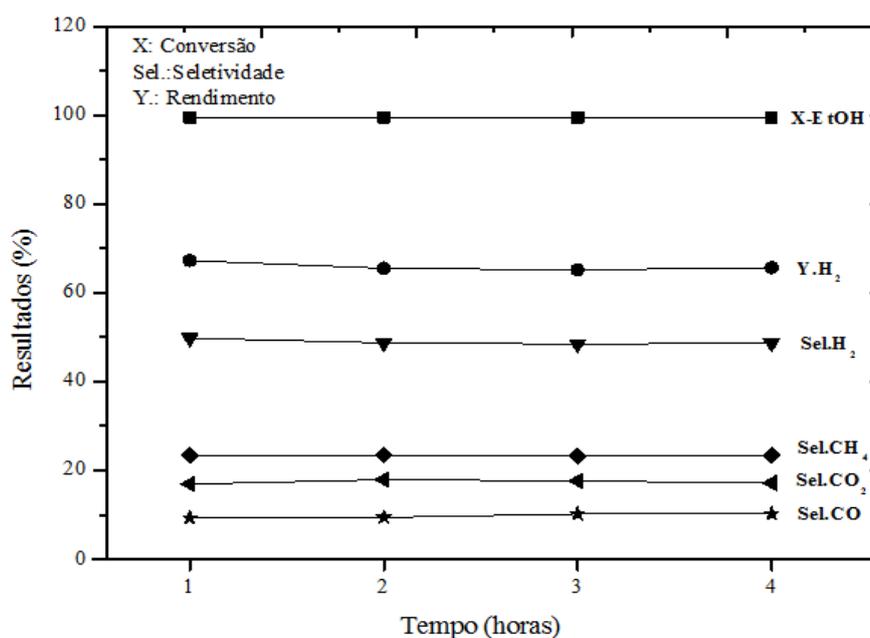


Figura 3.5. Resultados de conversão do etanol, seletividade dos produtos e rendimento de H_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

A comparação dos resultados deste experimento com os reportados por Therdthianwong et al. (2011a) estão reunidos na Figura 3.6, verificando-se também boa coerência entre os dados. Para ambos os trabalhos, a decomposição do acetaldeído (C_2H_4O) foi completa, acarretando, talvez, em uma conversão do etanol próxima aos 100%.

Quando comparada à composição molar dos produtos, observa-se uma maior quantidade de CO e menores quantidades de CH_4 e CO_2 (sutilmente menor) para os dados reportados da literatura em relação aos dados experimentais deste trabalho. Essa relação pode explicar o maior rendimento de H_2 para estes dados em questão, visto que a reação de deslocamento “shift” pode ter convertido o CO em CO_2 , que por sua vez foi convertido em CH_4 por meio da reação de metanação. Teores de acetaldeído foram detectados, no entanto, não foram expressivos (abaixo de 0,5%).

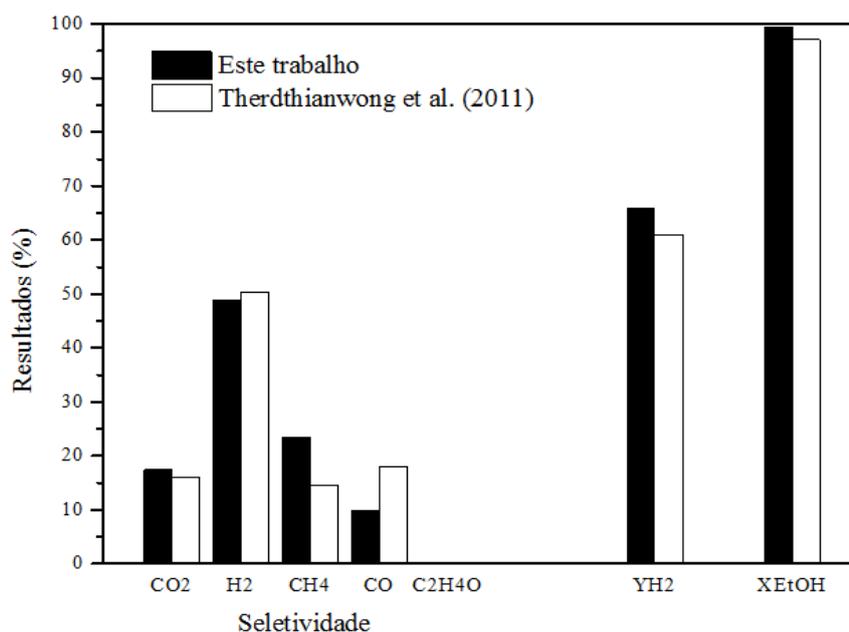


Figura 3.6. Comparação entre dados experimentais a 600 °C obtidos neste trabalho e dados reportados da literatura.

Capítulo 3: Materiais e Metodologia

Por fim, uma comparação entre os experimentos realizados a 550 °C e 600 °C são plotados na Figura 3.7. Verifica-se que, a conversão do etanol e o rendimento do H₂ a 600 °C apresentaram valores mais expressivos quando comparados aos dados obtidos a 550 °C. Em relação ao CO, sua composição molar a 600 °C foi menor que a 550 °C, no entanto, o CH₄ e o CO₂ apresentaram maiores índices a 600 °C. Isso ocorre provavelmente porque a 600 °C a reação de deslocamento “shift” do CO foi mais efetiva, produzindo assim, mais H₂ e CO₂. O mesmo acontece com a reação de metanação, sendo mais efetiva à 600 °C, justificando a maior quantidade de CH₄ e a redução da fração molar do H₂.

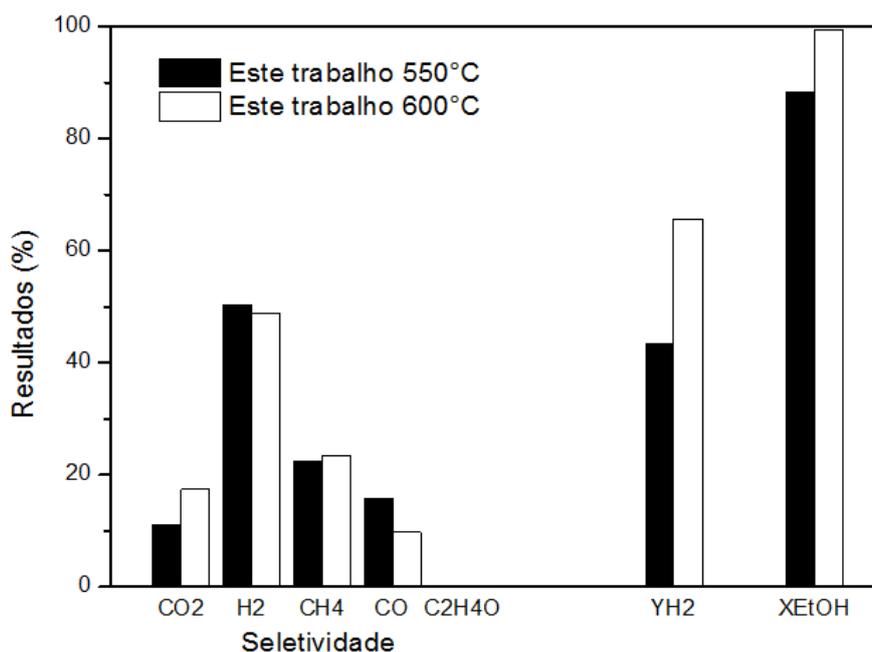


Figura 3.7. Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho nas temperaturas de 550 °C e 600 °C.

De acordo com os dados obtidos neste trabalho verifica-se coerência com os dados reportados da literatura (THERDTHIANWONG et al., 2011a). Dessa forma, é verificado que o procedimento experimental e o aparato experimental apresentam confiabilidade experimental e mecânica (resistência).

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

Neste Capítulo são apresentados resultados de fração molar e rendimentos dos gases produzidos em relação à temperatura, vazão, pressão, catalisadores e concentração mássica, relacionadas à gaseificação da lactose e soro de leite. Os resultados da redução do teor de carbono orgânico (COT) também são discutidos. Finalmente, os resultados de redução dos parâmetros físico-químicos COT, DQO, turbidez, cor e compostos que absorvem a 254 nm a partir da gaseificação/oxidação do lixiviado são apresentados.

4.2. Gaseificação - Lactose

4.2.1. Produção de Gases

Foram realizadas reações de gaseificação da lactose sem a presença de sais alcalinos ou oxidantes em temperaturas que variaram de 550 °C a 700 °C, com concentrações mássicas de lactose (5 g.L^{-1} - 25 g.L^{-1}), vazão de alimentação de 5 e 7 g.min^{-1} e pressão de 225 bar, conforme Tabela 4.1. Os gases produzidos foram coletados e analisados em cromatógrafo a gás a cada 30 minutos por um período de 90 min de reação. Na Tabela 4.2 estão reunidas as médias ponderadas dos rendimentos e frações molares dos gases obtidos nas reações de gaseificação.

]

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Tabela 4.1. Condições experimentais da gaseificação da lactose.

Pressão (Bar)	Concentração (g.L ⁻¹)	Vazão de alimentação (g.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Análises
225	5	5	550	Gases formados - CG
			600	
			650	
			700	
		7	550	COT
			600	
			650	
			700	
225	10	5	550	Gases formados
			600	
			650	
			700	
		7	550	COT
			600	
			650	
			700	
225	15	5	550	Gases formados
			600	
			650	
			700	
		7	550	COT
			600	
			650	
			700	
225	25	5	550	Gases formados
			600	
			650	
			700	
		7	550	COT
			600	
			650	
			700	

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Tabela 4.2. Dados de rendimento, fração molar dos gases e redução do COT obtidos na gaseificação da lactose em diferentes condições de temperatura (T), concentração de alimentação (Conc.), Vazão de alimentação (Vazão) e pressão de (P) de 225 bar.

Conc. (g.L ⁻¹)	T (°C) ^a	COT inicial (mg.L ⁻¹)	COT Redução (%)	Composição do gás seco (fração molar)						Rendimento dos gases (mol de gás/mol lactose na alimentação)					
				H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆
Vazão = 5g.min ⁻¹															
5	550	18717	46,13±0,94	0,41±0,02	0,26±0,06	0,03±0,01	0,29±0,03	0,01±0,0	0,00±0,0	1,80±0,10	1,12±0,24	0,15±0,02	1,27±0,16	0,02±0,0	0,02±0,0
	600		56,55±0,10	0,41±0,01	0,24±0,02	0,09±0,01	0,25±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	3,14±0,19	1,83±0,17	0,67±0,05	1,95±0,11	0,08±0,01	0,10±0,01
	650		86,33±0,43	0,43±0,01	0,25±0,01	0,12±0,01	0,18±0,01	0,01±0,0	0,02±0,0	4,51±0,16	2,63±0,16	1,29±0,11	1,90±0,15	0,11±0,01	0,16±0,01
	700		94,21±0,36	0,38±0,01	0,28±0,01	0,17±0,01	0,14±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0	4,16±0,14	3,05±0,15	1,87±0,10	1,56±0,13	0,21±0,01	0,21±0,01
10	550	3693	44,89±1,20	0,26±0,01	0,34±0,01	0,04±0,01	0,35±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	1,10±0,03	1,04±0,02	0,11±0,01	1,09±0,03	0,02±0,0	0,02±0,0
	600		66,57±1,45	0,33±0,04	0,27±0,02	0,09±0,01	0,28±0,04	0,01±0,0	0,01±0,0	1,85±0,26	1,53±0,10	0,53±0,06	1,55±0,24	0,07±0,0	0,07±0,0
	650		85,45±0,52	0,30±0,01	0,32±0,01	0,14±0,0	0,21±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0	2,35±0,02	1,97±0,07	0,84±0,02	1,29±0,08	0,10±0,0	0,10±0,01
	700		96,15±0,15	0,37±0,03	0,28±0,07	0,18±0,02	0,13±0,02	0,01±0,0	0,03±0,0	2,81±0,26	2,14±0,50	1,35±0,19	1,01±0,15	0,11±0,0	0,21±0,04
15	550	5531	49,40±1,59	0,23±0,03	0,34±0,05	0,06±0,02	0,35±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	0,63±0,07	0,94±0,15	0,17±0,06	0,99±0,05	0,02±0,0	0,02±0,01
	600		69,43±0,81	0,24±0,01	0,33±0,02	0,10±0,01	0,30±0,01	0,02±0,0	0,01±0,0	0,93±0,03	1,12±0,10	0,41±0,03	1,18±0,04	0,06±0,01	0,05±0,01
	650		87,69±0,51	0,27±0,01	0,28±0,07	0,16±0,03	0,26±0,02	0,02±0,0	0,02±0,0	1,12±0,06	1,31±0,39	0,66±0,08	1,08±0,07	0,07±0,01	0,08±0,01
	700		96,27±0,29	0,30±0,02	0,32±0,05	0,19±0,01	0,15±0,01	0,01±0,0	0,03±0,0	1,46±0,14	1,51±0,21	0,90±0,09	0,70±0,09	0,07±0,0	0,16±0,02
25	550	7983	50,91±0,35	0,17±0,01	0,39±0,02	0,05±0,01	0,37±0,02	0,01±0,0	0,01±0,0	0,41±0,01	0,95±0,08	0,11±0,0	0,89±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0
	600		63,39±2,04	0,18±0,02	0,35±0,05	0,11±0,01	0,33±0,02	0,02±0,0	0,01±0,0	0,51±0,06	1,01±0,15	0,33±0,02	0,93±0,07	0,05±0,0	0,04±0,0
	650		84,75±0,54	0,20±0,01	0,33±0,01	0,17±0,01	0,27±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0	0,85±0,02	1,08±0,01	0,56±0,03	0,91±0,01	0,05±0,0	0,07±0,01
	700		95,96±0,59	0,29±0,01	0,36±0,03	0,20±0,01	0,09±0,01	0,01±0,0	0,04±0,0	1,20±0,04	1,49±0,15	0,82±0,02	0,37±0,04	0,05±0,0	0,16±0,01
Vazão = 7g.min ⁻¹															
5	550	18717	b	0,43±0,02	0,28±0,01	0,03±0,0	0,25±0,02	0,01±0,0	0,00±0,0	2,05±0,11	1,35±0,02	0,14±0,0	1,22±0,11	0,02±0,0	0,02±0,0
	600		b	0,41±0,01	0,21±0,0	0,09±0,0	0,26±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	3,38±0,05	1,76±0,04	0,78±0,02	2,16±0,06	0,11±0,0	0,09±0,0
	650		b	0,38±0,01	0,25±0,01	0,15±0,02	0,19±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0	4,08±0,11	2,67±0,18	1,57±0,19	2,04±0,10	0,20±0,01	0,19±0,03
	700		b	0,37±0,01	0,27±0,01	0,17±0,01	0,15±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0	4,15±0,13	3,02±0,14	1,95±0,04	1,66±0,14	0,22±0,01	0,22±0,01
10	550	3693	b	0,33±0,01	0,31±0,01	0,03±0,01	0,32±0,01	0,01±0,0	0,00±0,0	1,30±0,02	1,21±0,01	0,12±0,01	1,26±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0
	600		b	0,34±0,01	0,28±0,01	0,09±0,0	0,27±0,01	0,01±0,0	0,00±0,0	1,86±0,08	1,54±0,02	0,50±0,0	1,50±0,02	0,07±0,0	0,06±0,0
	650		b	0,33±0,05	0,23±0,14	0,16±0,03	0,25±0,06	0,01±0,0	0,02±0,01	2,12±0,33	1,86±0,40	1,07±0,18	1,62±0,40	0,09±0,02	0,13±0,04
	700		b	0,36±0,01	0,36±0,02	0,17±0,01	0,08±0,0	0,01±0,0	0,03±0,0	2,59±0,17	2,29±0,04	1,22±0,09	0,60±0,06	0,10±0,0	0,18±0,01
15	550	5531	b	0,21±0,01	0,37±0,01	0,04±0,0	0,37±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	0,60±0,02	1,03±0,01	0,10±0,0	1,0±0,04	0,02±0,0	0,02±0,0
	600		b	0,20±0,01	0,32±0,01	0,08±0,0	0,37±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	0,74±0,03	1,17±0,03	0,30±0,01	1,36±0,05	0,05±0,0	0,05±0,0
	650		b	0,29±0,03	0,32±0,08	0,16±0,02	0,19±0,04	0,02±0,0	0,02±0,0	1,46±0,15	1,63±0,39	0,79±0,13	0,97±0,21	0,09±0,0	0,11±0,02
	700		b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	550	7983	b	0,15±0,01	0,46±0,0	0,03±0,0	0,34±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	0,30±0,02	0,89±0,02	0,06±0,0	0,66±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0
	600		b	0,15±0,0	0,43±0,01	0,08±0,0	0,33±0,01	0,01±0,0	0,01±0,0	0,40±0,01	1,17±0,04	0,21±0,01	0,91±0,05	0,04±0,0	0,03±0,0
	650		b	0,17±0,01	0,29±0,01	0,17±0,01	0,33±0,01	0,02±0,0	0,02±0,0	0,76±0,02	0,78±0,01	0,45±0,02	0,88±0,02	0,05±0,0	0,05±0,0
	700		b	0,25±0,02	0,38±0,06	0,19±0,02	0,13±0,02	0,02±0,0	0,03±0,0	0,94±0,08	1,41±0,23	0,70±0,09	0,49±0,09	0,06±0,01	0,11±0,01

^au (T) = 1,0 °C; ^bNão realizado.

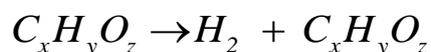
Capítulo 4: Resultados e Discussões

A formação de matéria carbonizada foi observada nas reações, com maior produção na temperatura de 550 °C e na concentração de 25 g.L⁻¹ de lactose. Em testes realizados preliminarmente, com concentrações de lactose acima de 25 g.L⁻¹, sobretudo na temperatura de 550 °C, houve grande formação de coque, causando obstrução no reator. Os principais gases formados nas reações, para todas as condições, foram o H₂, CO₂, CO, CH₄, conforme mecanismo genérico de reação, e mínimas quantidades de C₂H₄ e C₂H₆.

Resende e Savage (2010), realizaram algumas considerações na proposta de um modelo de reação de gaseificação para a celulose e a lignina. Os autores consideraram que a hidrólise da celulose ou lignina em água supercrítica leva à formação de monômeros. No caso da celulose, o monômero é a glicose. Assim, considerando a molécula da lactose um dissacarídeo formado por dois monossacarídeos de cadeias idênticas, a glicose e a galactose, foi possível aplicar à reação de gaseificação da lactose o modelo do mecanismo de reação proposto por esses autores. Esse modelo é baseado apenas na formação dos gases na gaseificação da lactose (H₂, CO₂, CH₄, CO, C₂H₄ e C₂H₆).

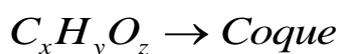
Uma vez que no presente trabalho, não foram realizadas as análises de identificação do produto líquido, é possível considerar que a lactose, em água supercrítica, quebra-se em dois monossacarídeos idênticos (aldoses com 6 carbonos), glicose e galactose. Assim, o modelo de reação envolvendo compostos intermediários, não identificados na composição líquida, pode ser definido como espécies genéricas. Ou seja, todos os compostos intermediários podem ser definidos genericamente como C_xH_yO_z.

Capítulo 4: Resultados e Discussões



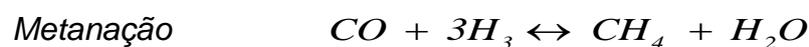
De acordo com os mesmos autores não é possível considerar as reações de reforma a vapor suficientes na descrição precisa dos caminhos de formação dos gases, pois, os produtos intermediários se decompõem em gases por diversos caminhos. Além disso, sofrem várias reações de decomposição na liberação de gases, gerando também uma nova molécula intermediária.

Reação 6. Formação de “char”



De maneira simplificada, os produtos intermediários podem reagir e formarem o coque.

Reação 10 e 11. Interconversão

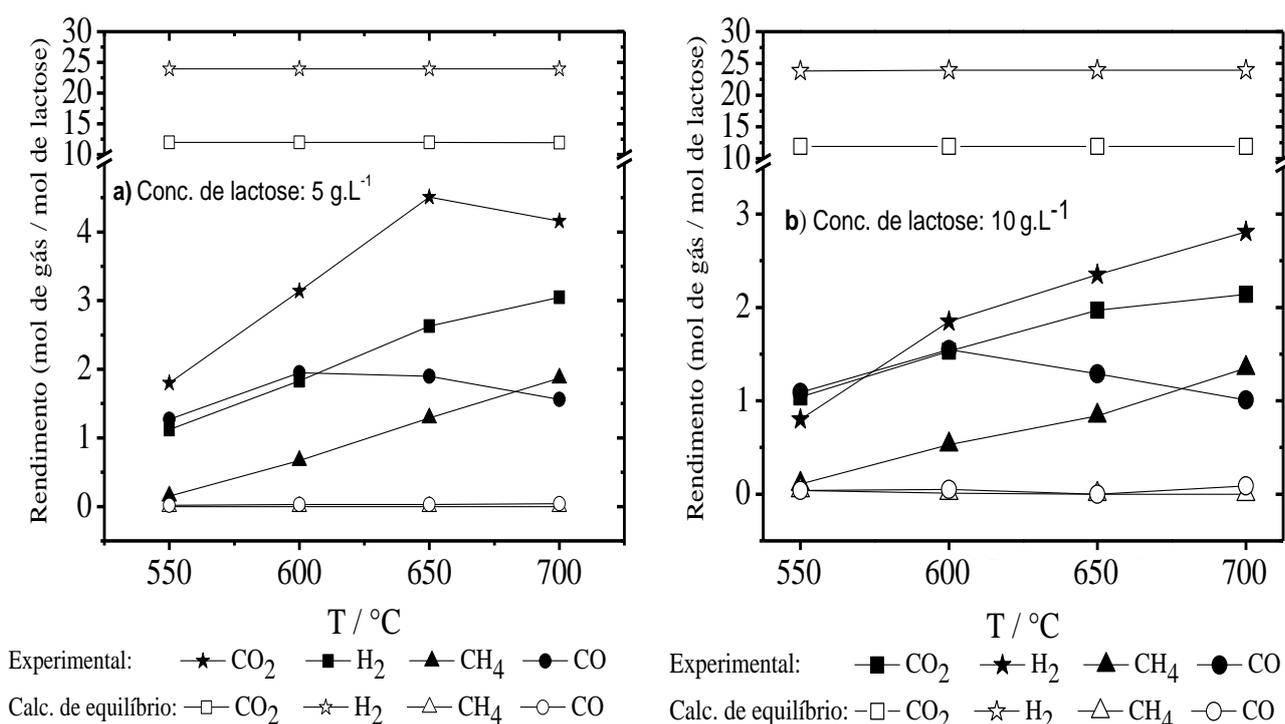


Após a formação dos gases, as reações de deslocamento água-gás e metanação podem alterar as quantidades desses gases. Sendo a reação de deslocamento água-gás uma importante via de reação para a produção de H₂ e a metanação importante via de reação para produção de CH₄ (RESENDE e SAVAGE, 2010). De maneira Geral, esse modelo de mecanismo de reação pode ser aplicado para simulação da gaseificação da lactose.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

4.2.1.1. Efeito da temperatura

A temperatura é um dos fatores chave para uma eficiente conversão da lactose em H_2 a partir da gaseificação supercrítica. Analisando a Figura 4.6, verifica-se que o rendimento de H_2 tende a aumentar com a elevação da temperatura. Essa tendência pode ser verificada também a partir da Tabela 4.2, na qual observa-se que os rendimentos de H_2 a 700 °C são em média 60%, 38% e 15% maiores que os rendimentos obtidos para as temperaturas 550 °C, 600 °C e 650 °C, respectivamente. Na Figura 4.1 [(a), (b), (c) e (d)] encontram-se representado o comportamento da formação dos gases nas condições operacionais propostas neste trabalho.



Capítulo 4: Resultados e Discussões

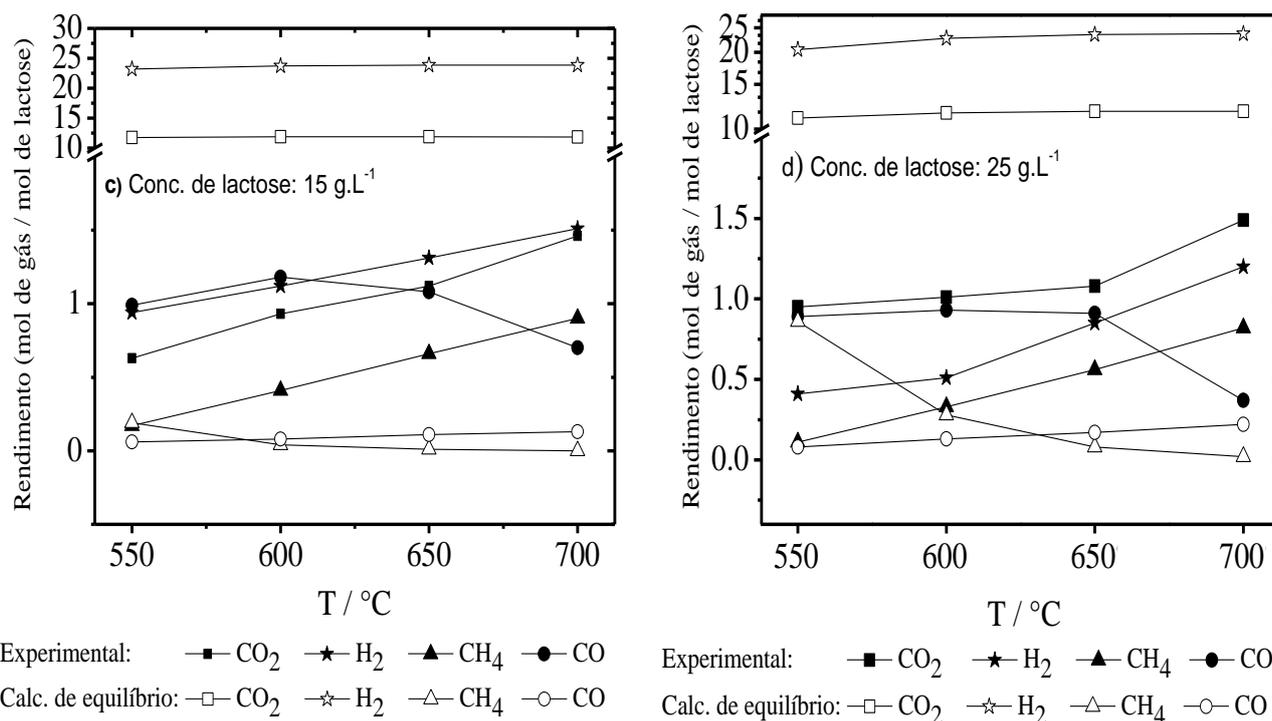


Figura 4.1. Efeito da temperatura no rendimento dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes concentrações de alimentação: (a) 5 g.L⁻¹; (b) 10 g.L⁻¹; (c) 15 g.L⁻¹; (d) 25 g.L⁻¹ - [225 bar e 5 g.min⁻¹].

Observa-se na Figura 4.1 que o rendimento de H₂ é proporcional à elevação da temperatura. Para todas as concentrações de lactose estudadas o menor rendimento de H₂ ocorreu na temperatura de 550 °C e o maior rendimento a 700 °C. Uma tendência contrária ocorre para o CO, ou seja, em maiores temperaturas o rendimento de CO diminui significativamente. Apesar da formação dos gases, principalmente do H₂, a gaseificação da biomassa não atingiu o equilíbrio termodinâmico químico esperado. De maneira geral, acredita-se que para alcançar o máximo de H₂ possível, próximo ao equilíbrio químico, são necessárias temperaturas acima de 700 °C, utilização de catalisadores e tempos de residência maiores. Pois, em tempos de residência curtos e em temperaturas baixas as reações de reforma e/ou deslocamento

Capítulo 4: Resultados e Discussões

água-gás podem não ocorrer de maneira completa, prejudicando a produção eficiente de H₂.

4.2.1.2. Efeito da concentração

Na Figura 4.2 [(a), (b), (c) e (d)] encontra-se representado na forma de gráfico o rendimento dos gases produzidos na gaseificação da lactose em relação à variação da concentração. Em ambas as temperaturas observa-se que o rendimento do H₂ diminui expressivamente (para valores menores que os do CO₂) com o aumento da concentração de lactose. Esta tendência também é relatada de maneira comum na literatura (BYRD et al., 2008; THERDTHIANWONG et al., 2011A; VAN BENNEKOM et al., 2011), visto que, concentrações maiores de biomassa, neste caso a lactose, gera um aumento do percentual de formação de coque, diminuindo assim a eficiência da gaseificação.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

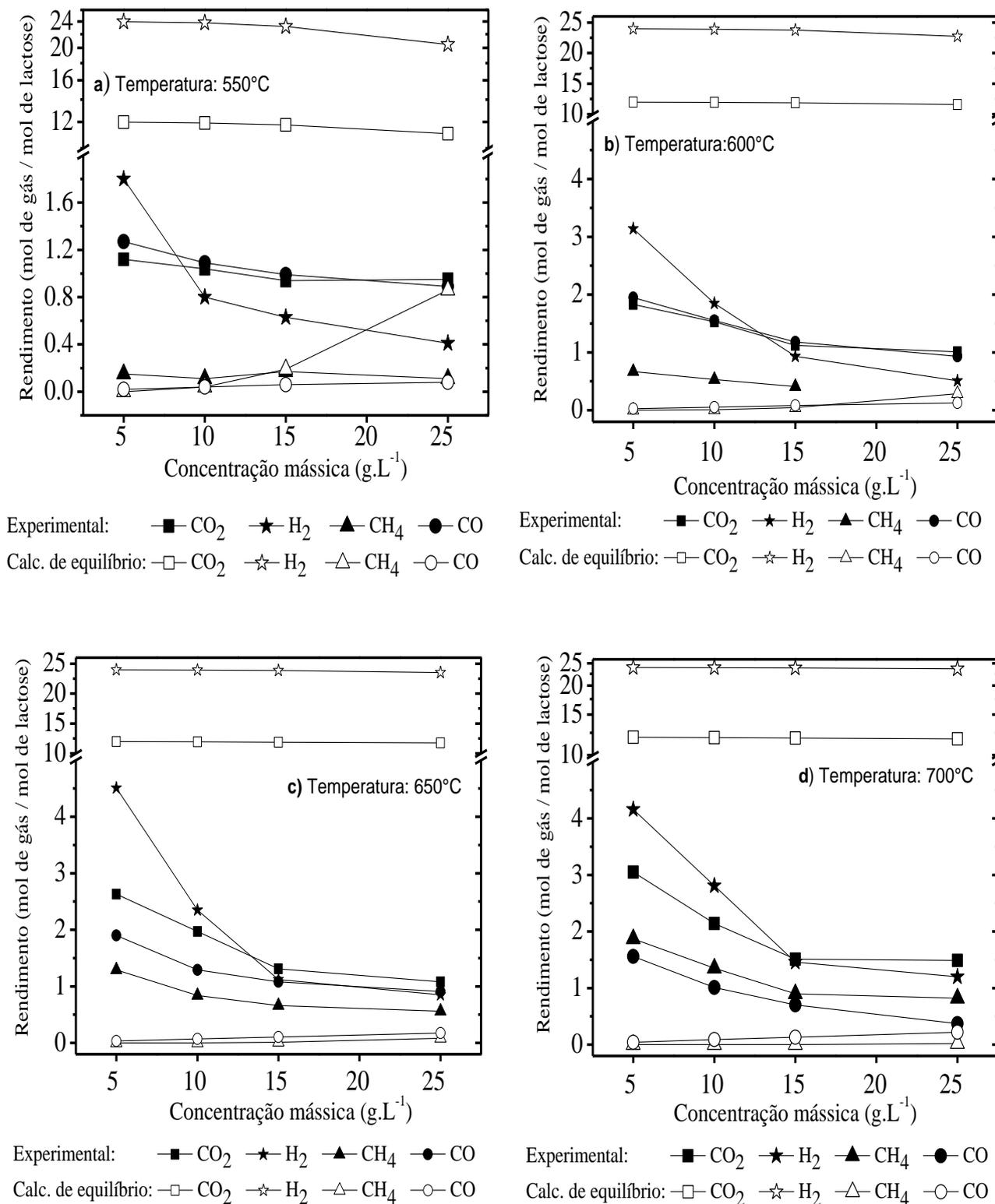
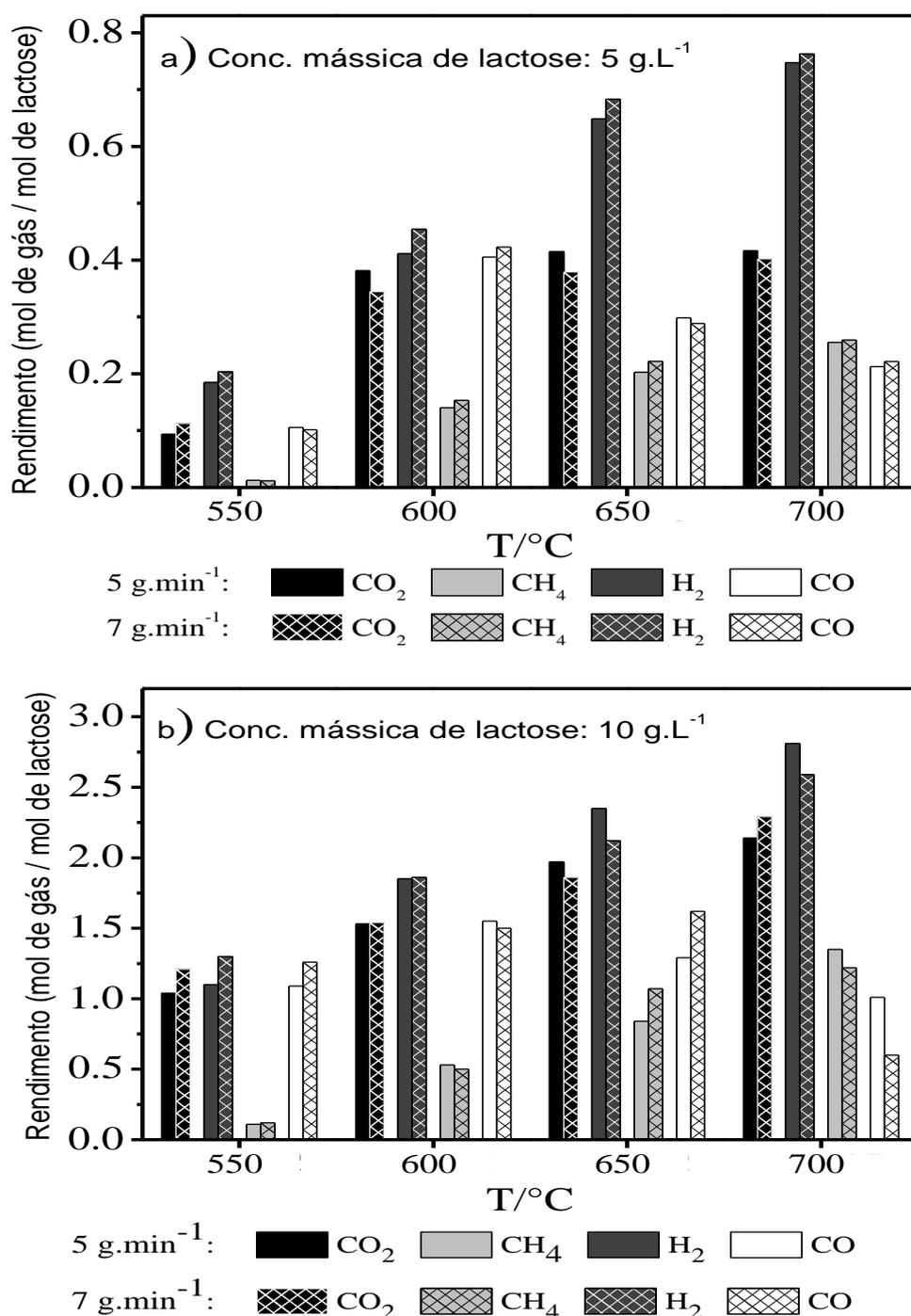


Figura 4.2. Efeito da concentração mássica no rendimento dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes temperaturas: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C; (d) 700 °C - [225 bar e 5 g.min⁻¹].

Capítulo 4: Resultados e Discussões

4.2.1.3. Efeito do fluxo de alimentação

Para verificação do efeito da vazão de alimentação na gaseificação da lactose, dois fluxos de alimentação foram estudados, 5 e 7 g.min⁻¹. O rendimento de formação dos gases não foi alterado significativamente com a variação dos fluxos de alimentação da solução de lactose independente da temperatura de operação estudada (vide Figura 4.3 a, b, c, d)



Capítulo 4: Resultados e Discussões

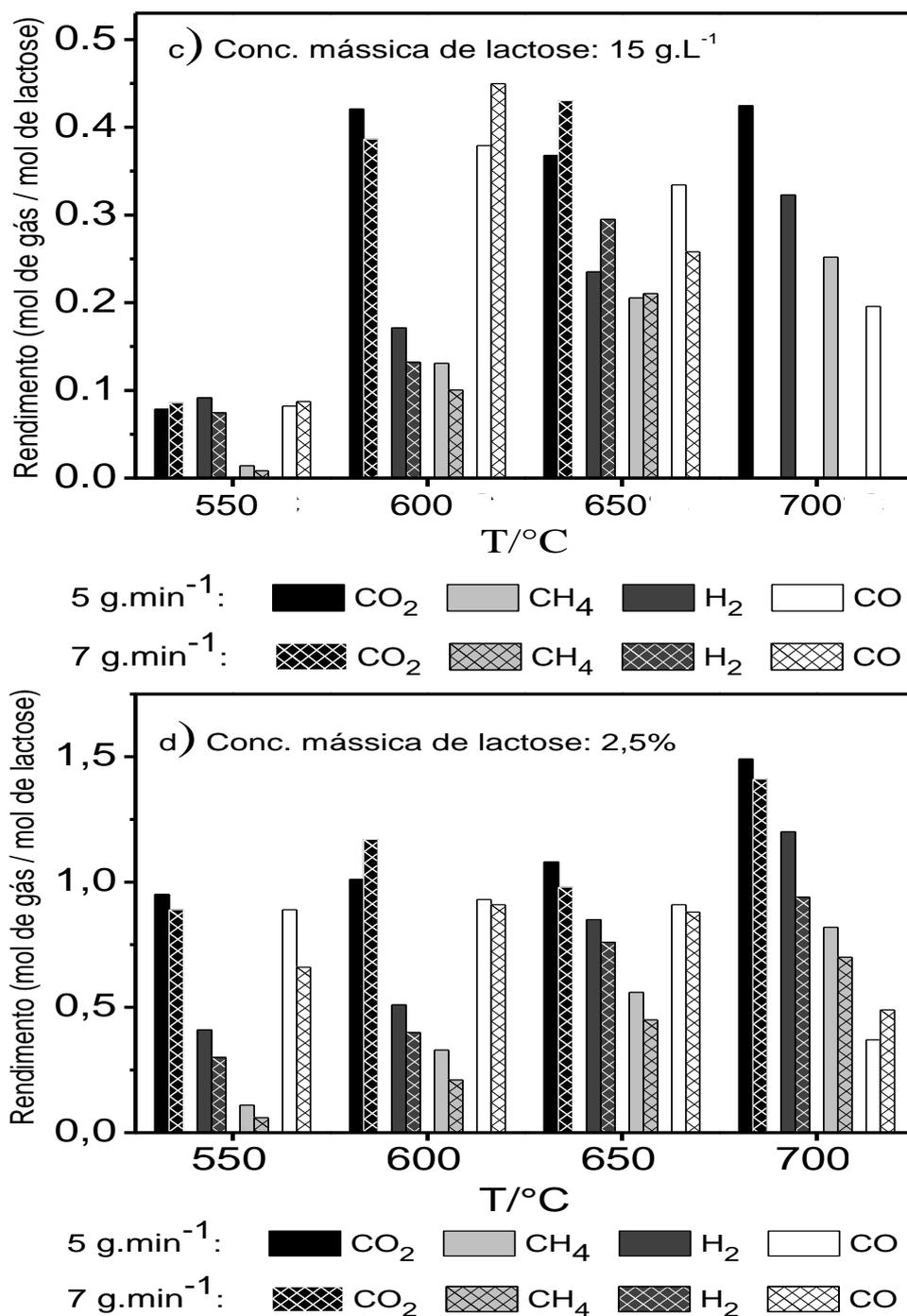


Figura 4.3. Efeito da vazão mássica no rendimento dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes temperaturas: (a) 5 g.L⁻¹; (b) 10 g.L⁻¹; (c) 15 g.L⁻¹; (d) 25 g.L⁻¹ - [225 bar e 5 g.min⁻¹ (símbolo hachurado) e 7 g.min⁻¹ (símbolo não-hachurado)].

Reporta-se da literatura (D'JESÚS et al., 2006b; GUO et al., 2012; SUSANTI et al., 2011), em algumas situações, que vazões de alimentação

Capítulo 4: Resultados e Discussões

elevadas, até certo ponto, diminuem a eficiência de produção de H₂. Pois, dependendo do tamanho do reator e/ou da vazão de alimentação, a gaseificação pode não ser total, visto que o tempo de residência da biomassa no reator deve ser adequado para que sua conversão seja completa.

O tempo de residência está diretamente relacionado ao fluxo de alimentação, temperatura e pressão de operação do reator. Os tempos de residências para as vazões e temperaturas estudadas estão reunidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Tempo de residência calculado na pressão de 225 bar.

Vazão de alimentação (g.min ⁻¹)	Tempo de Residência - (s)				
	25 °C*	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
5	317	22	20	18	17
7	227	16	14	13	12

*Condição aproximada da temperatura de alimentação

4.2.1.4. Efeito do tempo de reação

Cada reação de gaseificação da lactose ocorreu em um período de 90 minutos, sendo realizadas coletas e análises da fase gasosa e líquida a cada 30 minutos (vide Figura 4.4 a, b, c e d).

Capítulo 4: Resultados e Discussões

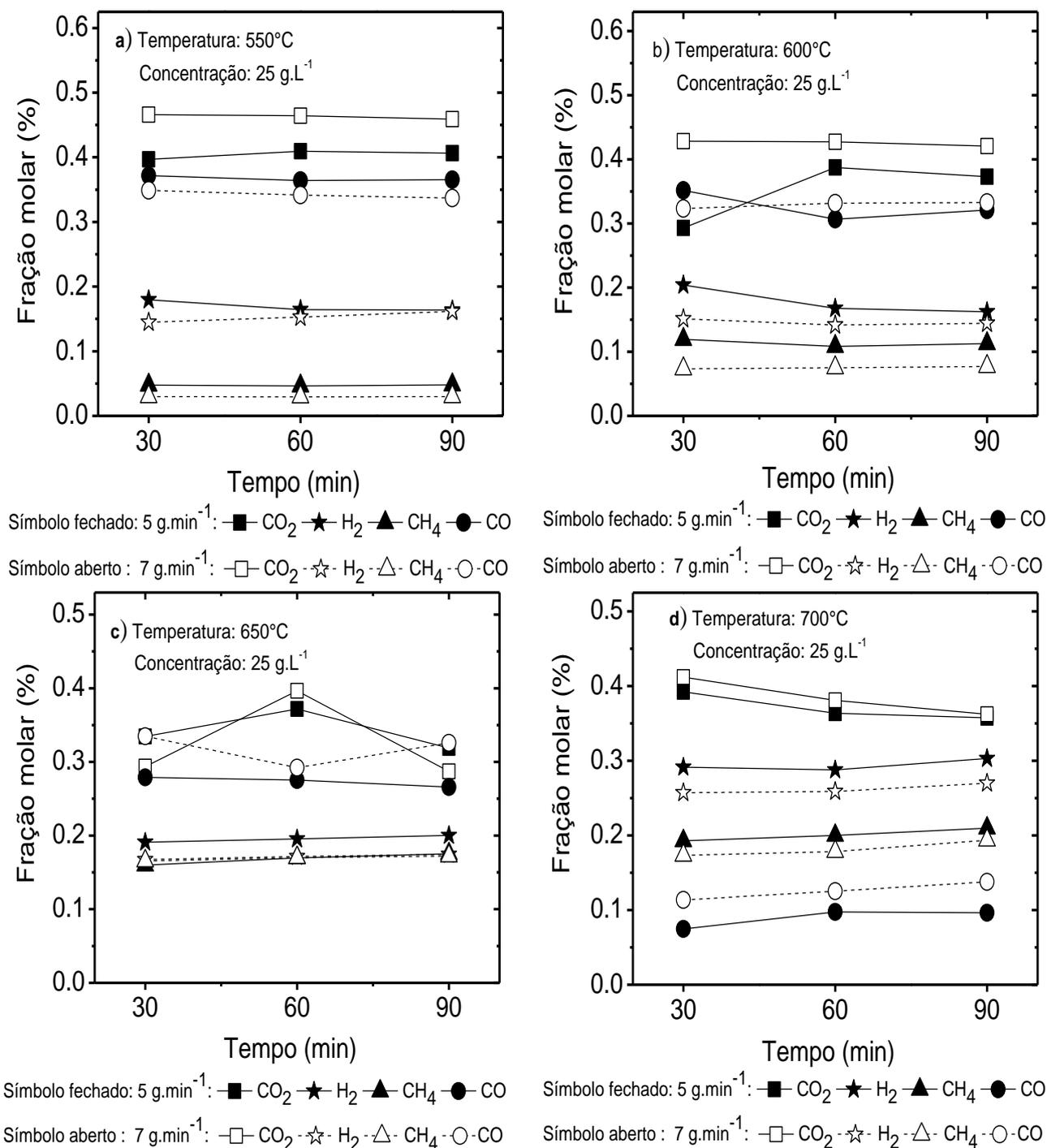


Figura 4.4. Efeito do tempo de reação na composição molar (fração molar) dos gases formados na gaseificação em água supercrítica da lactose em diferentes temperaturas e concentrações: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C; (d) 700 °C - [Concentração de lactose: 25 g.L⁻¹ e Pressão: 225 bar].

É possível observar na Figura 4.4 [(a), (b), (c) e (d)] que a produção dos gases manteve-se estável ao longo de todo o período de reação, salvo

Capítulo 4: Resultados e Discussões

pequenas oscilações observadas ao longo do tempo. Dessa forma, percebe-se que mesmo havendo a formação de coque no interior do reator ao longo dos 90 minutos de reação, a produção de H_2 manteve-se aproximadamente estável.

4.2.1.5. Análise estatística da produção de gases

Uma matriz experimental de planejamento 2^3 (com triplicata no ponto central) é apresentada na Tabela 4.4. São observados os níveis inferiores e superiores das variáveis temperatura, vazão e concentração, na Tabela 4.5. Desta maneira foi possível realizar uma análise estatística para verificação da confiabilidade dos dados obtidos e verificação/constatação das variáveis que influenciam significativamente na produção de hidrogênio.

Tabela 4.4. Matriz experimental de planejamento 2^3 (triplicata no ponto central).

Experimentos	Temperatura (°C)	Concentração (g.L ⁻¹)	Vazão (g.min ⁻¹)	Rendimento (mol gás/mol lactose)			
				H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
1	550 (-1)	5 (-1)	5 (-1)	1,80	1,12	0,15	1,27
2	700 (+1)	5 (-1)	5 (-1)	4,16	3,05	1,87	1,56
3	550 (-1)	25 (+1)	5 (-1)	0,41	0,95	0,11	0,89
4	700 (+1)	25 (+1)	5 (-1)	1,20	1,49	0,82	0,37
5	550 (-1)	5 (-1)	7 (+1)	2,05	1,35	0,14	1,22
6	700 (+1)	5 (-1)	7 (+1)	4,15	3,02	1,95	1,66
7	550 (-1)	25 (+1)	7 (+1)	0,30	0,89	0,06	0,66
8	700 (+1)	25 (+1)	7 (+1)	0,94	1,41	0,70	0,49
9	625 (0)	15 (0)	6 (0)	1,53	1,48	0,13	0,37
10	625 (0)	15 (0)	6(0)	1,48	1,41	0,13	0,47
11	625 (0)	15 (0)	6 (0)	1,47	1,38	0,12	0,52

Tabela 4.5. Níveis inferiores e superiores das variáveis temperatura, vazão e concentração.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	550	625	700
Concentração (g.L ⁻¹)	5	15	25
Vazão (g.min ⁻¹)	5	6	7

A partir dos dados dispostos na Tabela 4.5, foram calculados os efeitos principais e de interação das variáveis, bem como os coeficientes para o

Capítulo 4: Resultados e Discussões

modelo matemático, e a análise de variância - ANOVA para determinação da validade do modelo em relação ao rendimento de hidrogênio.

Na Figura 4.5 encontra-se a representação gráfica da estimativa dos efeitos lineares e a interação das variáveis independentes, em um nível de 95% de confiança. À direita da linha tracejada são apresentados os efeitos significativos das variáveis. É possível verificar que o efeito linear da concentração é o de maior significância, seguido pela temperatura e o efeito combinado entre temperatura e concentração. A vazão é o fator menos significativo. Resultados esses que confirmam que a temperatura e a concentração são os fatores de maior influência na gaseificação da lactose (sem a presença de catalisadores ou oxidantes) para as condições experimentais propostas por esse trabalho.

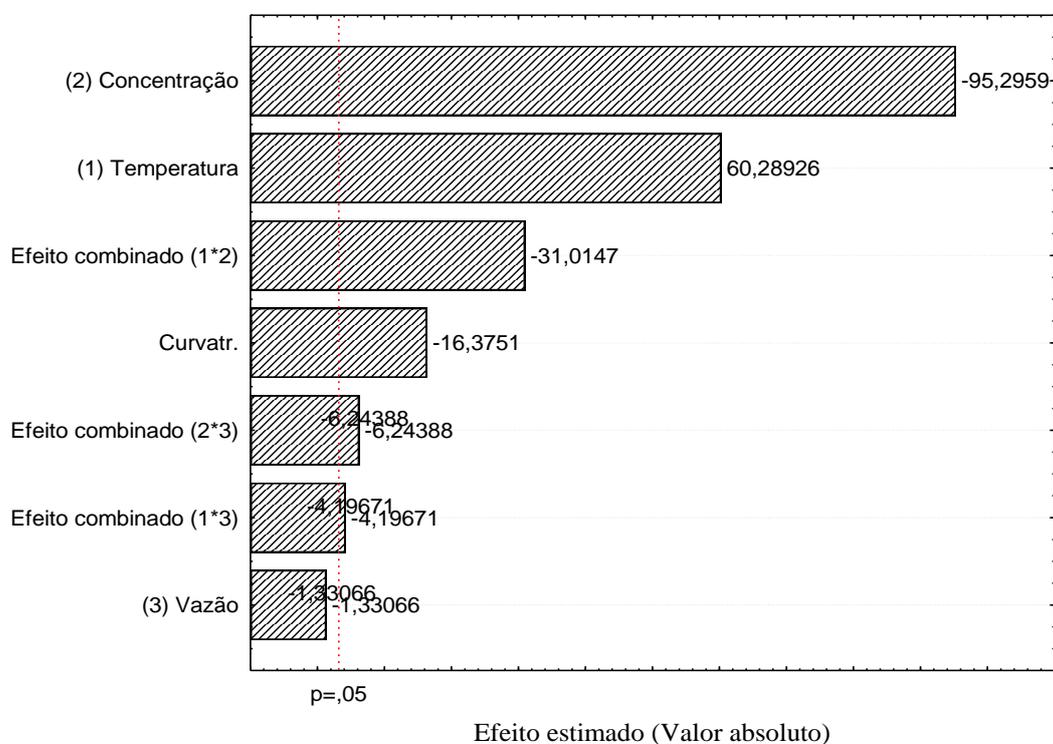


Figura 4.5. Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Os dados experimentais de rendimento foram calculados pelo modelo de regressão, considerando as variáveis que possuem efeito significativo em relação ao rendimento do hidrogênio. A Equação 10 é equação representativa:

$$Y_{H_2} = 1,87 + 0,73T^{-1} - 1,16C - 0,37Tx C - 0,05TxV - 0,07CxV \quad \text{Eq.(10),}$$

Sendo, T a temperatura, C a concentração e V a vazão de alimentação.

O modelo foi ajustado pela análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 4.6. Os valores de F calculados para todas as variáveis, com exceção do F referente à vazão, foram superiores ao F tabelado (10,13). Dessa forma, é possível assegurar que o modelo proposto para o sistema de estudo é válido com 95% de confiança. O coeficiente de determinação (R^2) de 0,99979 pode explicar 99,979% das variações dos resultados, e pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 4.6. Análise de Variância (ANOVA) referente ao rendimento de hidrogênio.

Parâmetros	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	Valor F	Valor P
(1) Temperatura	4,33651	1	4,33651	3634,795	0,000010
(2) Concentração	10,83451	1	10,83451	9081,314	0,000003
(3) Vazão	0,00211	1	0,00211	1,771	0,275400
1 x 2	1,14761	1	1,14761	961,910	0,000074
1 x 3	0,02101	1	0,02101	17,612	0,024683
2 x 3	0,04651	1	0,04651	38,986	0,008287
Erro Puro	0,00358	3	0,00119		
Total	16,71176	10			

$$F_{\text{tab}}(0,05; 1; 3) = 10,13 - R^2 = 0,99979$$

Para verificar a coerência do modelo proposto, na Figura 4.6 encontra-se representado graficamente a relação entre os valores observados e previstos.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Logo, verifica-se uma significativa coerência entre os valores previstos e os observados.

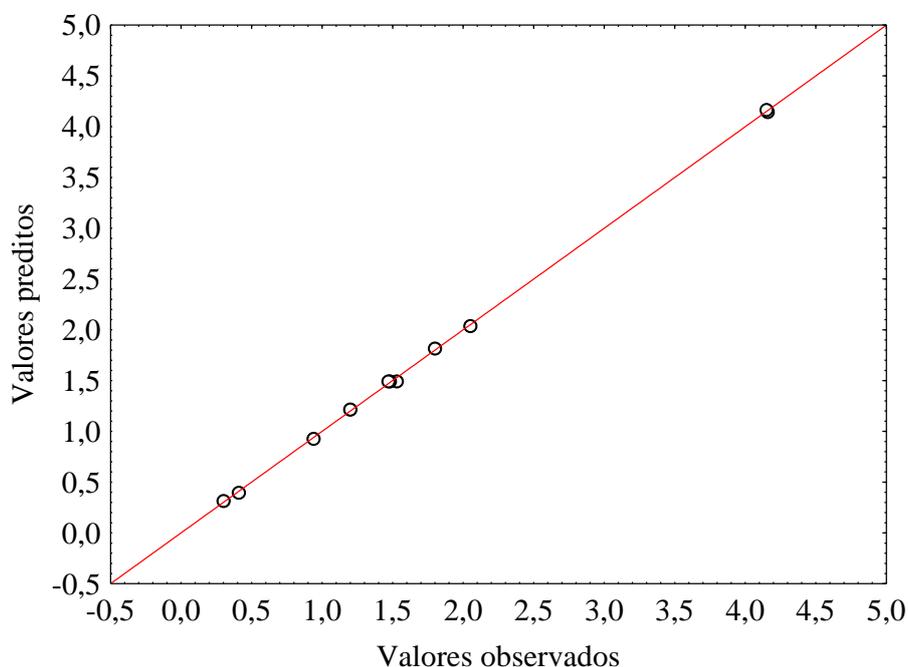


Figura 4.6. Relação entre os valores observados e previstos.

Na Figura 4.7 estão representadas as superfícies de resposta do rendimento do H₂, CO₂, CH₄ e CO em função das variáveis (temperatura e concentração). A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o rendimento do produto.

Conforme observado na discussão anterior, o aumento da temperatura e a diminuição da concentração elevam significativamente a produção de gases, principalmente o hidrogênio. Ou seja, a melhor condição de produção de hidrogênio é para 700 °C e 5 g.L⁻¹, temperatura e concentração, respectivamente. No entanto, as vazões estudadas (5 e 7 g.min⁻¹) não apresentaram influência significativa na gaseificação da lactose.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

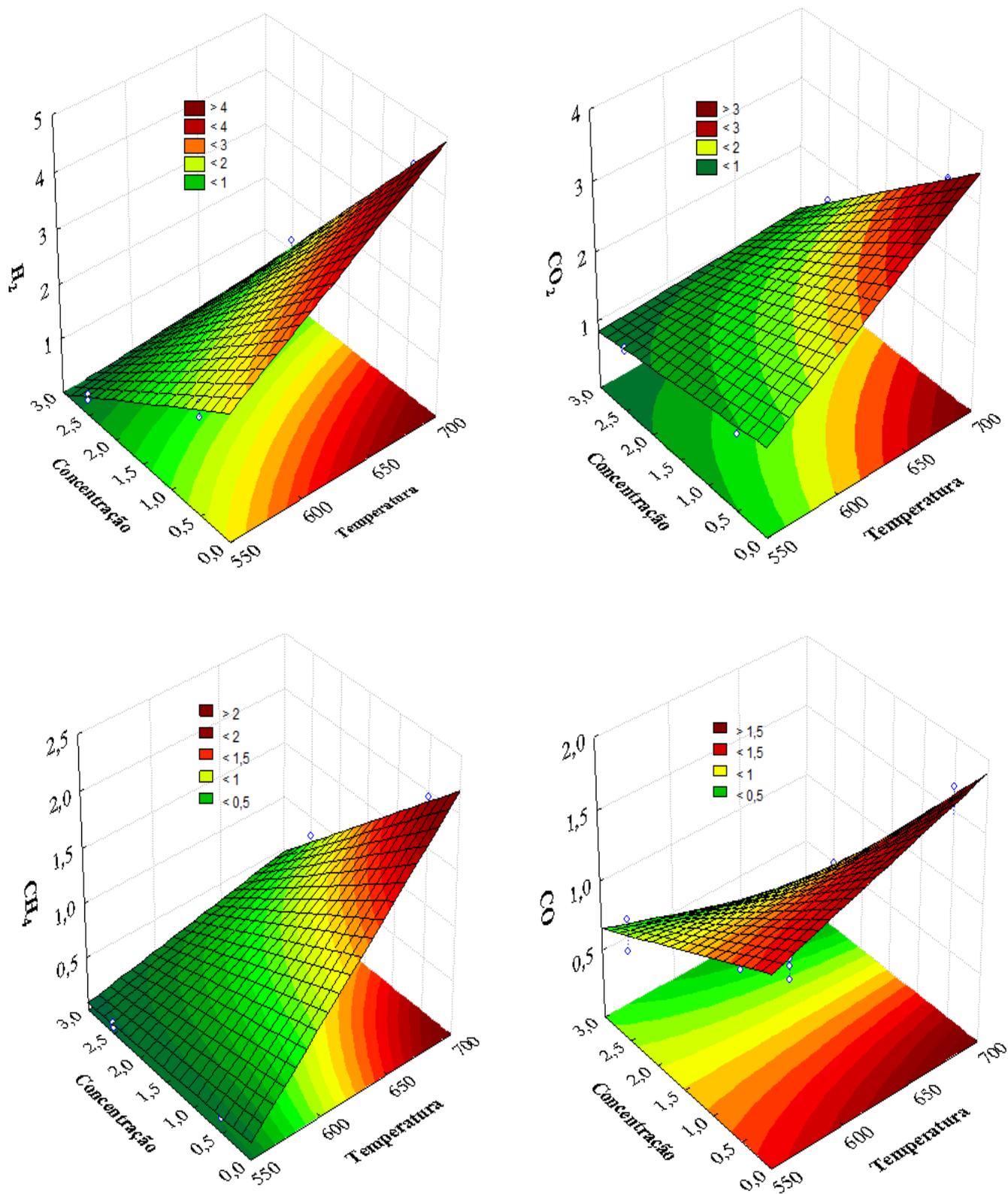


Figura 4.7. Superfícies de resposta do rendimento do H₂, CO₂, CH₄ e CO em função das variáveis (temperatura e concentração).

Capítulo 4: Resultados e Discussões

4.2.1.6. Efeito da adição de catalisadores alcalinos

Considerando que em processos de sanitização de laticínios são utilizados sais alcalinos, foi avaliado o efeito de alguns sais alcalinos (NaOH, KOH e Na₂CO₃), nas quantidades mássicas de 1 g.L⁻¹, 3 g.L⁻¹ e 5 g.L⁻¹, na gaseificação de 25 g.L⁻¹ de lactose, temperatura de 550 °C e fluxo de alimentação de 5 g.min⁻¹. A concentração de 25 g.L⁻¹ e temperatura de 550 °C foram escolhidas por terem apresentado os menores rendimentos de H₂. A adição de sais alcalinos (catalisados homogêneos) aumentou significativamente os rendimentos de H₂ e reduziu a produção de CO (vide Tabela 4.7).

Esse comportamento está de acordo aos resultados reportados da literatura (GUO et al., 2012; RÖNNLUND et al., 2011; THERDTHIANWONG et al., 2011b; VAN BENNEKOM et al., 2011), em que os autores utilizam sais alcalinos como catalisadores em reações de gaseificação da biomassa, melhorando a eficiência de produção de H₂. Na Figura 4.8 estão representados os rendimentos obtidos na gaseificação catalítica comparada aos rendimentos e fração molar obtidos nas reações não catalíticas, na forma de gráficos.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

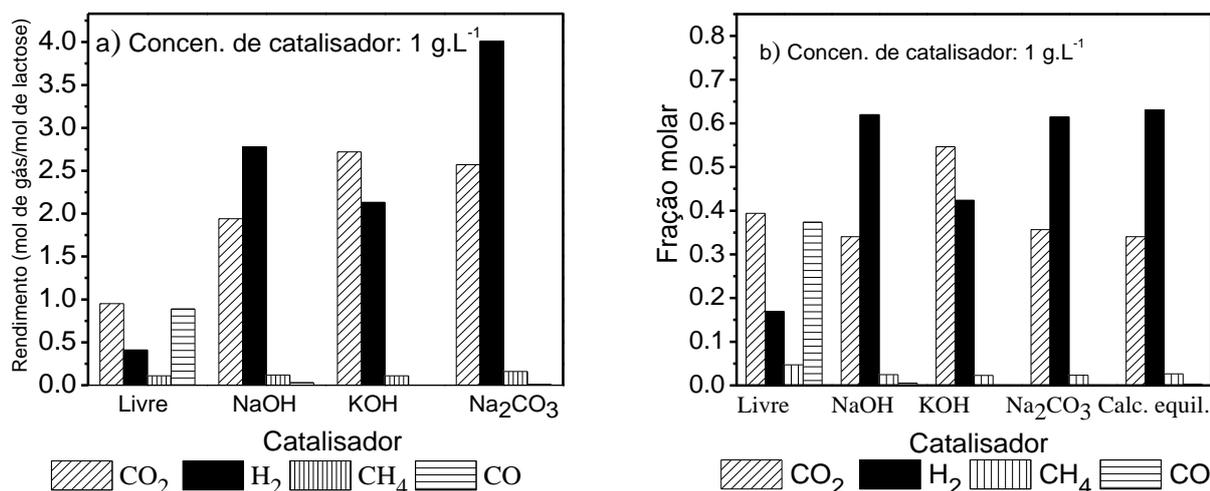
Tabela 4.7. Dados de rendimento, fração molar dos gases e redução do COT obtidos na gaseificação da lactose em diferentes tipos de catalisadores (NaOH, KOH, Na₂CO₃).

Catalisador	Concentração catalisador (g.L ⁻¹)	Redução do COT (%)	Composição do gás seco (fração molar)				Rendimento dos gases (mol de gás/mol lactose na alimentação)			
			H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
Cálculo de Equilíbrio	-	-	0,63	0,34	0,03	0,00	20,49	11,06	0,86	0,08
Livre de catalisador	-	51,3	0,17±0,01	0,39±0,02	0,05±0,01	0,37±0,02	0,41±0,01	0,95±0,08	0,11±0,0	0,89±0,01
NaOH	1	48,06±1,46	0,57±0,11	0,40±0,11	0,02±0,0	0,01±0,0	2,78±0,51	1,94±0,50	0,12±0,02	0,03±0,01
	3	84,80±1,07	0,62±0,14	0,33±0,15	0,04±0,0	0,01±0,0	2,91±0,60	1,54±0,60	0,19±0,04	0,20±0,0
	5	70,58±0,90	0,51±0,03	0,46±0,03	0,03±0,0	0,00±0,0	3,03±0,40	2,73±0,07	0,16±0,02	0,01±0,0
KOH	1	83,50±0,05	0,42±0,07	0,55±0,07	0,0±0,0	0,00±0,0	2,13±0,46	2,72±0,20	0,11±0,02	0,00±0,0
	3	93,59±0,10	0,54±0,12	0,43±0,12	0,02±0,0	0,00±0,0	3,18±0,31	2,64±0,51	0,10±0,01	0,01±0,0
	5	78,23±1,20	0,56±0,11	0,40±0,12	0,03±0,0	0,00±0,0	2,59±0,56	1,88±0,51	0,15±0,05	0,00±0,0
Na ₂ CO ₃	1	94,31±0,19	0,59±0,04	0,38±0,04	0,02±0,0	0,00±0,0	4,01±0,24	2,57±0,36	0,16±0,02	0,01±0,01
	3	95,28±0,15	0,56±0,12	0,41±0,12	0,02±0,01	0,00±0,0	3,09±0,54	2,28±0,70	0,12±0,04	0,01±0,01
	5	96,87±0,29	0,52±0,03	0,46±0,03	0,02±0,00	0,00±0,0	2,93±0,18	2,56±0,16	0,11±0,01	0,00±0,0

*Condições Operacionais (225 bar, 550 °C, 5 g.min⁻¹ e Concentração de lactose: 25 g.L⁻¹); **u(T) = 1,0 °C.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

A adição de Na_2CO_3 elevou o rendimento (mol de gás/mol de lactose) de H_2 de 0,41 até 4,01 e diminuiu o rendimento de CO de 0,08 até $\approx 0,01$. De acordo com Gökçen Akgüla (2012) e Onsager et al. (1996), este comportamento é característico, pois, a adição de sais (catalisadores homogêneos) alcalinos acelera a reação de deslocamento água-gás, diminuindo a produção de CO e aumentando a produção de H_2 . Embora o rendimento de H_2 (experimental) tenha sido abaixo do rendimento calculado, a fração molar dos gases (experimental) foi semelhante ao encontrado nos cálculos de equilíbrio. De acordo com a Tabela 4.7, as gaseificações realizadas para as quantidades mássicas de 1 g.L^{-1} e 3 g.L^{-1} de catalisadores (sais alcalinos) apresentaram a seguinte sequência de eficiência, em relação à produção de H_2 : $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{KOH}$. Para a quantidade de catalisador de 5 g.L^{-1} , a sequência de eficiência foi $\text{KOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$.



Capítulo 4: Resultados e Discussões

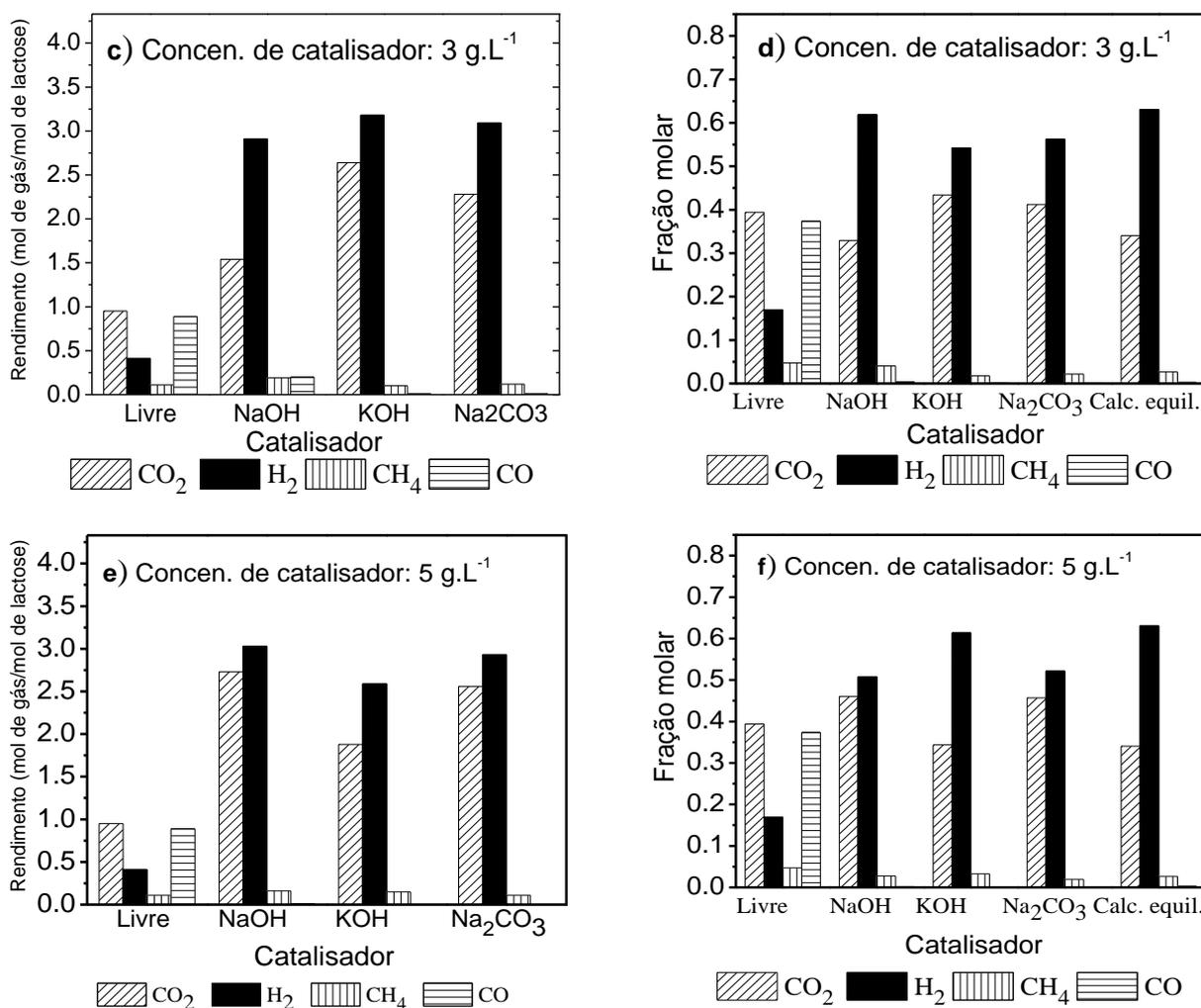


Figura 4.8. Efeito de diferentes catalisadores alcalinos na gaseificação em água supercrítica da lactose – Rendimento: (a) 1 g.L⁻¹ de catalisador; (c) 3 g.L⁻¹ de catalisador; (e) 5 g.L⁻¹ de catalisador – Fração molar dos gases: (b) 1 g.L⁻¹ de catalisador; (d) 3 g.L⁻¹ de catalisador; (f) 5 g.L⁻¹ de catalisador – [225 bar, 550 °C, 5 g.min⁻¹, concentração de lactose de 25 g.L⁻¹].

4.2.1.7. Efeito da adição de oxidantes

Foram realizadas reações de gaseificação da lactose utilizando-se o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o tert-butil hidroperóxido (t-BHP) como oxidantes. O H₂O₂, um oxidante muito utilizado nas reações de gaseificação supercrítica oxidativa, apresenta consideráveis performances nas oxidações/destruição da biomassa (FUJII et al., 2011; GARCÍA-JARANA et al., 2008; GOTO et al., 1998; MUANGRAT et al., 2010). O tert-butil hidroperóxido,

Capítulo 4: Resultados e Discussões

um oxidante com ótimas performances em sínteses de reações oxidativas, epoxidação, dessulfuração de óleo, entre outros (GAO et al., 2013; KIM et al., 2013; STEPOVIK e POTKINA, 2013; TANG et al., 2013). No entanto, ainda não foi reportado em trabalhos na literatura como oxidante em reações de gaseificação.

As reações ocorreram nas temperaturas de 550 °C (Figura 4.9) e 700 C (Figura 4.10), concentração mássica de lactose de 25 g.L⁻¹ e fluxo de alimentação de 5 g.min⁻¹. Os efeitos dos oxidantes foram avaliados nas quantidades mássicas de 7,5 g.L⁻¹, 15 g.L⁻¹, 30 g.L⁻¹ e 50 g.L⁻¹ (vide Tabela 4.8). Tendo como principal interesse a verificação da influência desses oxidantes na intensificação da produção de H₂ e na degradação da biomassa lactose.

De maneira geral os oxidantes elevaram significativamente a concentração de H₂ e diminuíram a concentração de CO. Nas reações com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a produção de H₂ tem seu máximo na menor concentração do oxidante (7,5 g.L⁻¹), diminuindo significativamente em concentrações maiores, principalmente a 700 °C. Contudo, para o tert-butil-hidroperóxido essa tendência ocorre inversamente, ou seja, o máximo de H₂ é obtido na maior concentração de oxidante (50 g.L⁻¹), Figura 4.9 e 4.10. Para ambos os oxidantes, o aumento ou a diminuição da produção de H₂ afeta inversamente a produção de CO₂.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Tabela 4.8. Dados de rendimento, fração molar dos gases e redução do COT obtidos na gaseificação da lactose para dois tipos de oxidantes (H₂O₂ e t-BHP).

T(°C) ^b	Oxidante	Quantidade (g.L ⁻¹)	Redução do COT (%)	Composição do gás seco (fração molar)				Rendimento dos gases (mol de gás/mol lactose na alimentação)				
				H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	
550	Livre	-	51,3	0,17±0,01	0,39±0,02	0,05±0,01	0,37±0,02	0,41±0,01	0,95±0,08	0,11±0,0	0,89±0,01	
		7,5	74,4±0,14	0,58±0,03	0,39±0,04	0,03±0,0	0,00±0,0	4,13±0,10	2,80±0,36	0,18±0,01	0,01±0,01	
		15	95,0±0,24	0,57±0,02	0,40±0,02	0,02±0,0	0,01±0,0	3,68±0,26	2,54±0,07	0,14±0,01	0,03±0,01	
		30	96,8±0,56	0,49±0,02	0,49±0,0	0,02±0,0	0,00±0,0	3,27±0,20	3,29±0,06	0,12±0,01	0,00±0,0	
	H ₂ O ₂	50	98,7±0,01	0,34±0,03	0,66±0,02	0,01±0,0	0,00±0,0	2,30±0,19	4,51±0,14	0,05±0,01	0,00±0,0	
		7,5	81,6±0,26	0,45±0,10	0,51±0,12	0,04±0,01	0,00±0,0	3,38±0,70	3,81±0,81	0,29±0,07	0,00±0,0	
		15	88,5±0,33	0,44±0,10	0,51±0,12	0,05±0,01	0,00±0,0	3,17±0,67	3,62±0,43	0,33±0,12	0,00±0,0	
		30	73,6±1,84	0,50±0,04	0,43±0,05	0,07±0,01	0,00±0,0	3,95±0,47	3,35±0,22	0,54±0,08	0,02±0,01	
	t-BHP	50	81,1±0,01	0,59±0,09	0,30±0,09	0,10±0,0	0,01±0,0	4,77±0,41	2,44±0,81	0,77±0,02	0,05±0,0	
		Livre	-	96,6	0,29	0,36	0,20	0,09	1,20	1,49	0,82	0,37
		H ₂ O ₂	7,5	92,1±0,16	0,64±0,06	0,34±0,06	0,02±0,0	0,01±0,0	4,23±0,55	2,25±0,34	0,10±0,02	0,05±0,01
			15	98,5±0,11	0,47±0,11	0,49±0,10	0,04±0,01	0,00±0,0	3,27±0,70	3,11±0,55	0,26±0,07	0,02±0,01
30	99,0±0,06		0,38±0,04	0,60±0,04	0,02±0,0	0,00±0,0	2,55±0,31	4,02±0,18	0,11±0,02	0,01±0,02		
50	98,0±0,08		0,11±0,06	0,89±0,06	0,00±0,0	0,00±0,0	0,80±0,33	6,35±0,28	0,01±0,01	0,00±0,0		
t-BHP	7,5	88,4±0,44	0,48±0,02	0,45±0,02	0,06±0,0	0,01±0,0	3,46±0,28	3,25±0,01	0,46±0,0	0,04±0,0		
	15	98,6±0,07	0,53±0,09	0,34±0,13	0,11±0,04	0,01±0,0	3,98±0,46	2,56±0,65	0,84±0,31	0,07±0,03		
	30	99,0±0,08	0,65±0,08	0,26±0,01	0,07±0,10	0,01±0,0	5,73±0,84	2,25±0,15	0,60±0,01	0,11±0,02		
	50	99,0±0,08	0,48±0,01	0,36±0,01	0,14±0,0	0,01±0,0	4,02±0,13	3,05±0,01	1,20±0,02	0,10±0,0		

*Condições Operacionais (225 bar, 550 °C e 700 °C, 5 g.min⁻¹ e Concentração de lactose = 25 g.L⁻¹); **u(T) = 1,0 °C.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

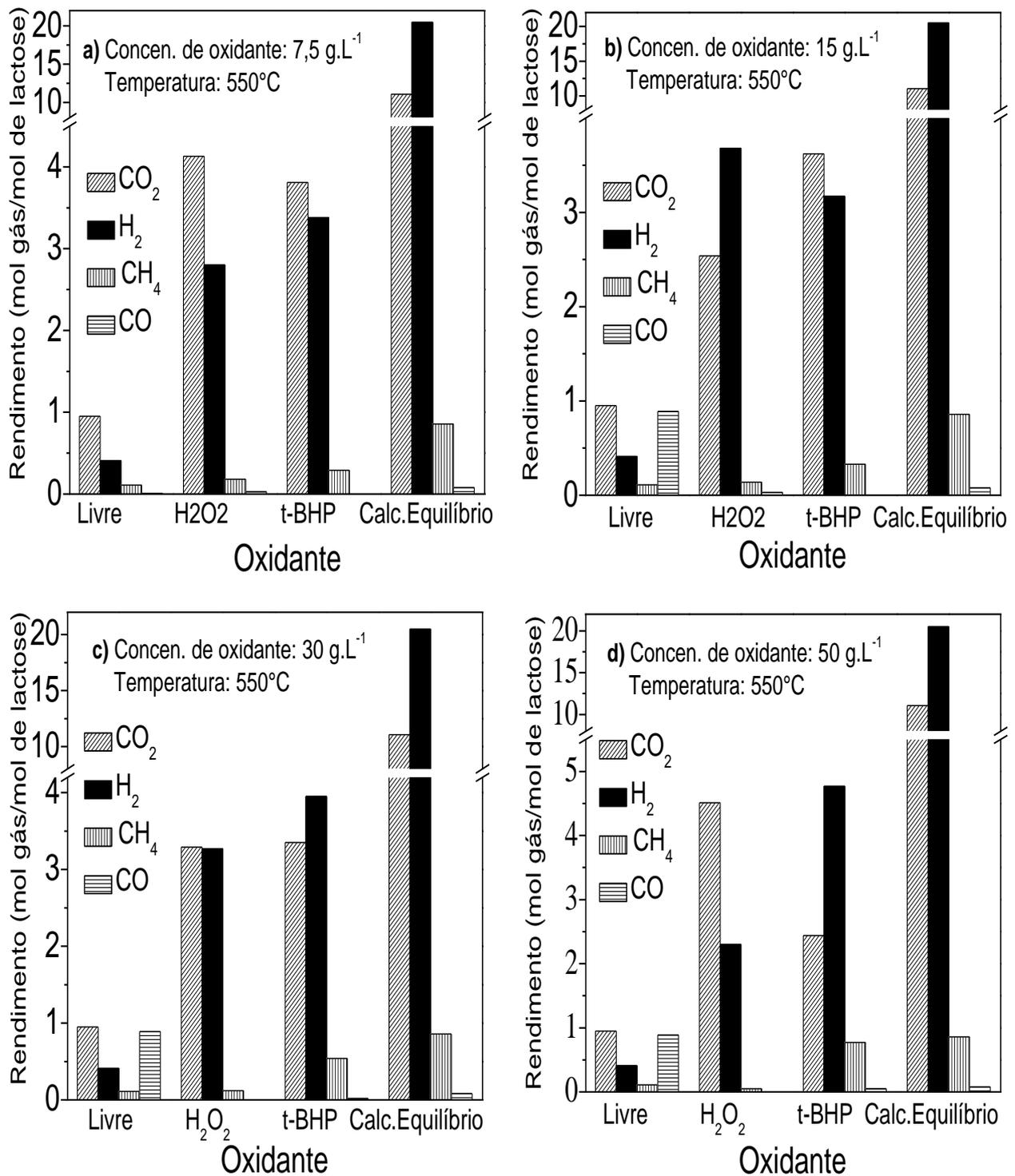


Figura 4.9. Efeito de diferentes oxidantes na gaseificação em água supercrítica da lactose – Rendimento: (a) 7,5 g.L⁻¹ de oxidante; (b) 15 g.L⁻¹ de oxidante; (c) 30 g.L⁻¹ de oxidante; (d) 5,0 g.L⁻¹ de oxidante [225 bar, 550 °C, 5 g.min⁻¹, concentração de lactose de 25 g.L⁻¹].

Capítulo 4: Resultados e Discussões

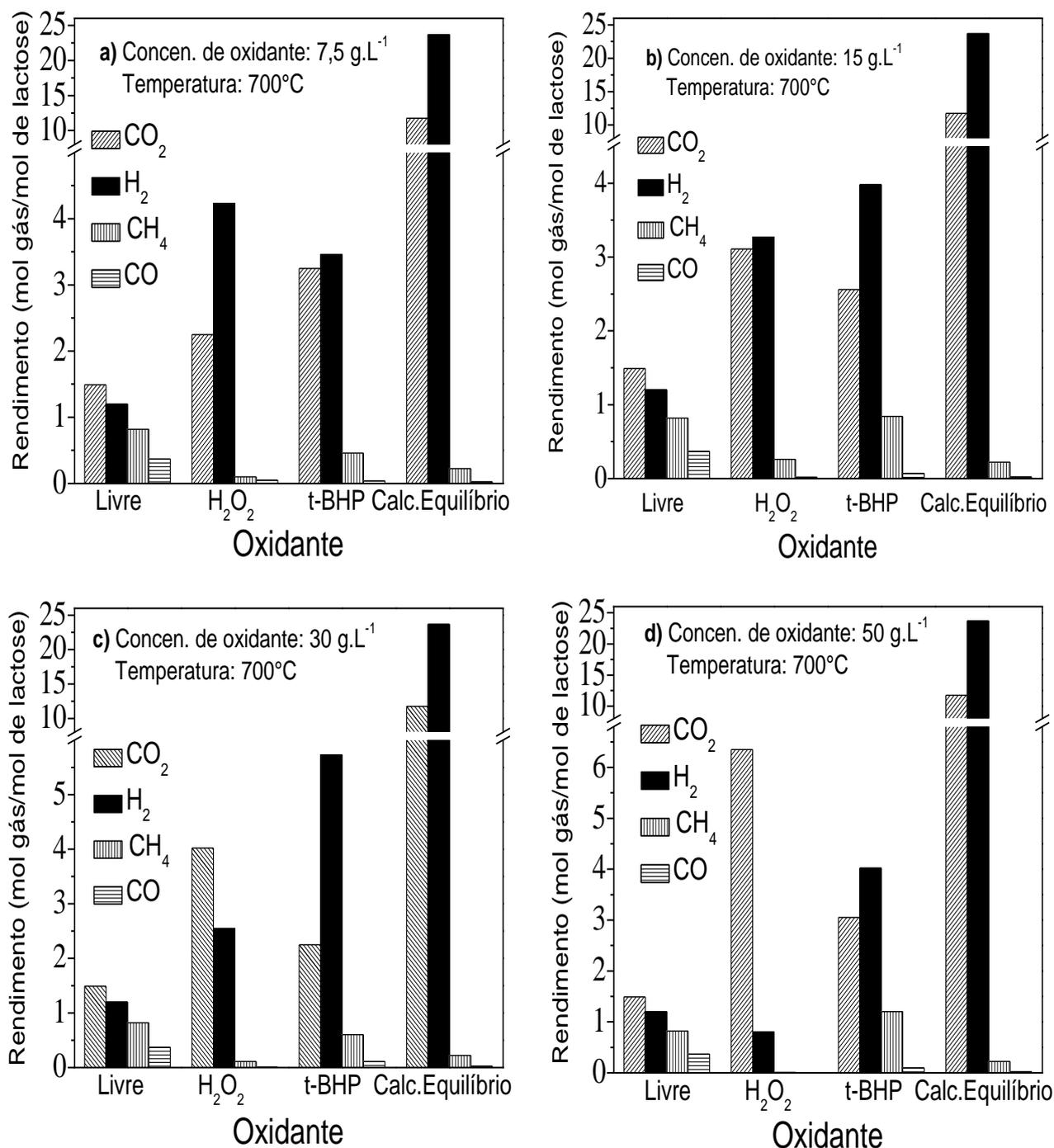


Figura 4.10. Efeito de diferentes oxidantes na gaseificação em água supercrítica da lactose – Rendimento: (a) 7,5 g.L⁻¹ de oxidante; (b) 15 g.L⁻¹ de oxidante; (c) 30 g.L⁻¹ de oxidante; (d) 50 g.L⁻¹ de oxidante [225 bar, 700 °C, 5 g.min⁻¹, concentração de lactose de 25 g.L⁻¹].

4.2.1.8. Comparação de rendimento de H₂ de diversas biomassas

A partir dos dados da Tabela 4.9, é possível realizar uma comparação entre rendimentos de H₂ obtidos de algumas biomassas, reportadas da literatura (BYRD et *Leandro Ferreira Pinto*

Capítulo 4: Resultados e Discussões

al., 2008, 2007; CASTELLO e FIORI, 2012; CHAKINALA et al., 2010; GADHE e GUPTA, 2005b; GOODWIN e RORRER, 2008; GUO et al., 2012; SUSANTI et al., 2012; THERDTHIANWONG et al., 2011b), com o rendimento de H₂ obtido na reação de gaseificação da lactose (este trabalho), Figura 4.11.

Tabela 4.9. Rendimentos de H₂ obtidos na gaseificação em água supercrítica da lactose e comparados com rendimentos obtidos para diversas biomassas reportadas da literatura em diferentes condições experimentais.

Referência	Biomassa	Conc. (%)	Catalisador	^a τ (s)	P (bar)	T (°C)	^b Rend. H ₂
(CHAKINALA et al., 2010)		10,0	-	5,0	250	600	1,84
(CHAKINALA et al., 2010)	Glicerol	10,0	K ₂ CO ₃	5,0	250	600	2,69
(GUO et al., 2012)		10,0	-	6,0	250	600	3,5
(BYRD et al., 2008)		10,0	Ru/Al ₂ O ₃	10,0	221	600	2,6
(GOODWIN e RORRER, 2008)	Glicose	1,8	-	2-15	250	650	2,6
(SUSANTI et al., 2012)		1,8	-	30,0	250	650	7,7
(BYRD et al., 2007)		10,0	Ru/Al ₂ O ₃	10,0	221	600	2,6
(THERDTHIANWONG et al., 2011b)	Etanol	≈13,0	Ru/Al ₂ O ₃	50,0	250	500	0,4
(THERDTHIANWONG et al., 2011b)		≈13,0	NiAl	50,0	250	500	1,4
(GADHE e GUPTA, 2005b)		10,0	-	15,0	276	700	2,3
(GADHE e GUPTA, 2005a)	Metanol	10,0	KOH	15,0	276	600	2,7
(CASTELLO e FIORI, 2012)		26,2	-	18,0	250	600	2,4
Este trabalho	Lactose	2,5 (25 g.L ⁻¹)	-	22,0	225	550	0,41
		2,5 (25 g.L ⁻¹)	Na ₂ CO ₃	22,0	225	550	4,01
		2,5 (25 g.L ⁻¹)	H ₂ O ₂	22,0	225	550	4,13

^a τ – Tempo de residência; ^bRendimento H₂ = mol H₂/mol de biomassa.

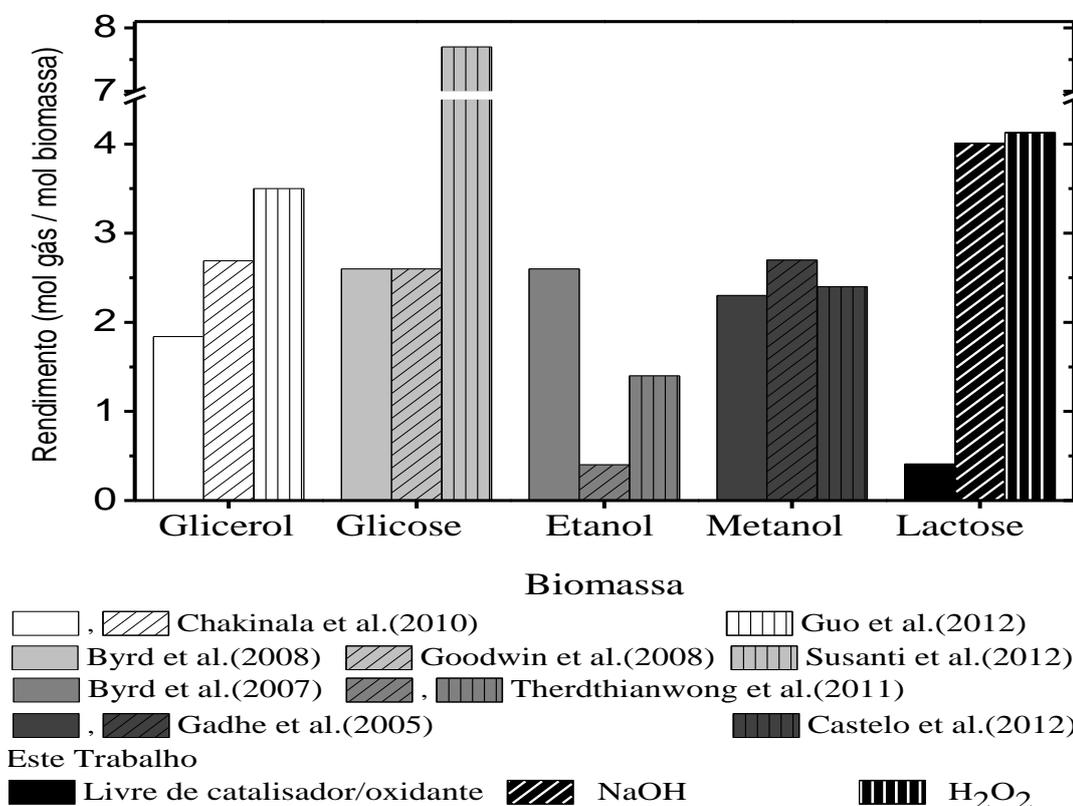


Figura 4.11. Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e reportados na literatura.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Os rendimentos de H₂ obtidos para a lactose são próximos aos obtidos para outras biomassas, (Figura 4.11), mesmo que em condições diferentes. Sendo assim um indicador de que a lactose (efluentes da indústria de laticínios), pode ser utilizada para a produção de H₂ ou de gás de síntese (H₂+CO).

4.2.1.9. Análise da razão H₂/CO, CO₂/CO e CH₄/CO

As reações sem a presença de catalisadores (sais alcalinos) também foram teoricamente analisadas em relação à razão H₂/CO (mol/mol) com o intuito de verificar mais amplamente quais os fatores de maior influência na produção de H₂ e CO.

A partir da Figura 4.12(a) verifica-se que reações com concentrações de lactose de 25 g.L⁻¹ e 15 g.L⁻¹ apresentam razões de H₂/CO abaixo de 1. Ou seja, a produção de CO foi superior à produção de H₂. Esse comportamento muda apenas na temperatura de 700 °C, em que a razão H₂/CO é superior a 1, ficando próximo a 2. Para as concentrações de lactose de 5 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹ a razão é superior a 1 para todas as temperaturas acima de 550 °C, ficando próximo a 2,5, ou seja, a produção de H₂ foi muito superior à produção de CO. Para todas as concentrações averiguou-se que o aumento da temperatura proporcionou um aumento na razão de H₂/CO.

Os resultados contidos na Figura 4.12(b) permitem uma melhor visualização da conversão do CO em CO₂ e CH₄ com o aumento da temperatura. Nesta figura observa-se que a razão CO₂/CO é próxima a 1 nas temperaturas de 550 °C e 600 °C e se eleva até valores próximos a 3. Indicando que, talvez a reação de deslocamento água-gás esteja consumindo o CO de maneira mais eficiente para temperaturas acima de 600 °C.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

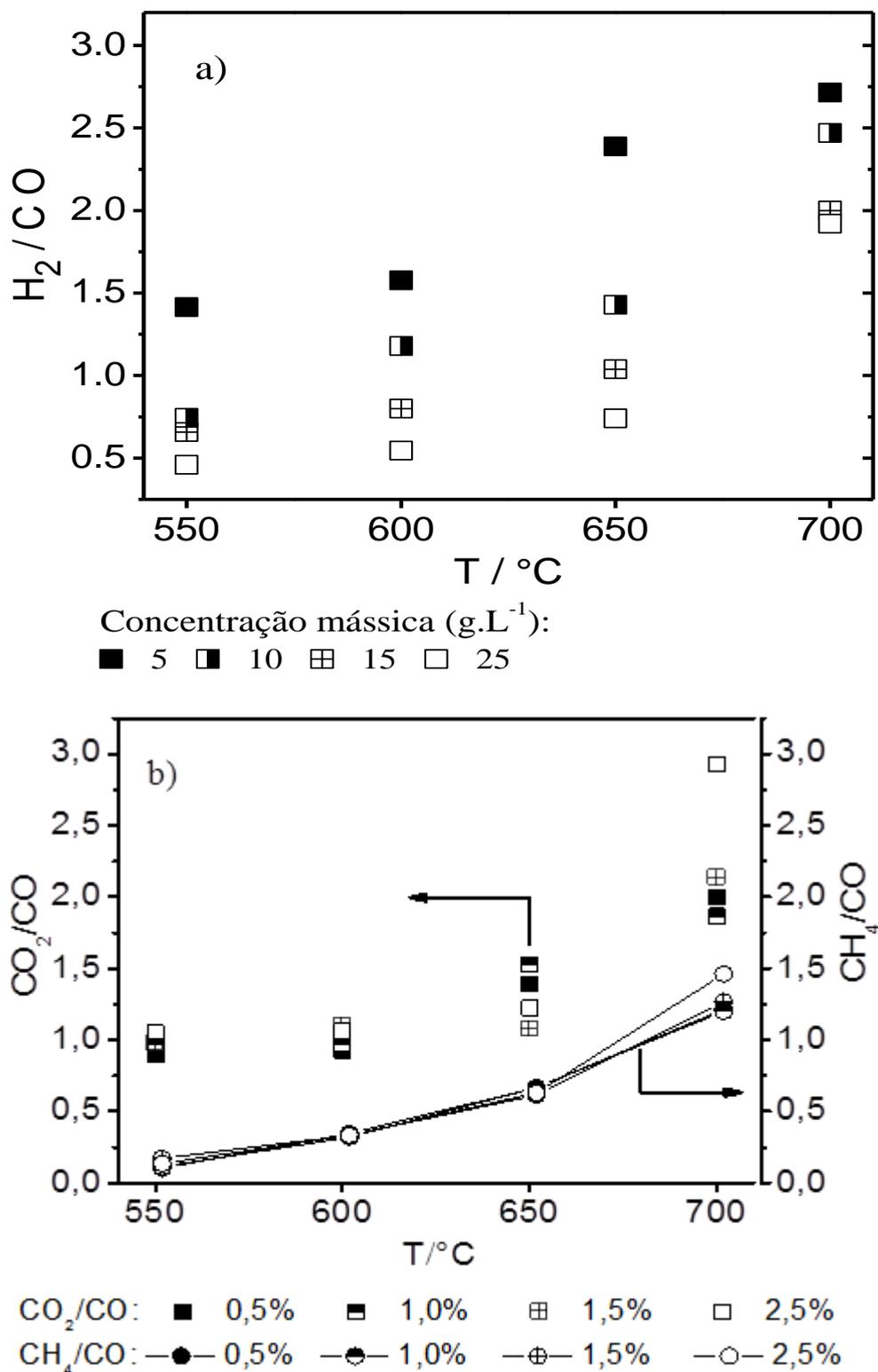


Figura 4.12. Efeito da temperatura e concentração de alimentação da lactose nas razões: (a) H₂/CO, (b) CO₂/CO e CH₄/CO.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Não foi possível realizar uma discussão semelhante para as reações realizadas com oxidantes ou catalisadores (sais alcalinos), pois, nessas reações as quantidades de CO e CH₄ foram muito pequenas, ou não detectáveis.

4.2.2. Redução do COT

4.2.2.1. Reação não-catalítica

A redução de COT (carbono orgânico total) foi verificada observando os efeitos da pressão, concentração mássica, temperatura, vazão de alimentação, catalisadores e oxidantes. Inicialmente, foram realizadas medidas de COT para as reações não catalíticas para verificação da influência dessas variáveis (vide Tabela 4.2). A tendência de comportamento da redução do COT pode ser verificada na Figura 4.13, em que verifica-se que a redução do COT é influenciada principalmente pela elevação da temperatura. Ou seja, na temperatura de 550 °C a redução do COT é aproximadamente 50%, enquanto na temperatura de 700 °C, a redução fica próximo aos 95%.

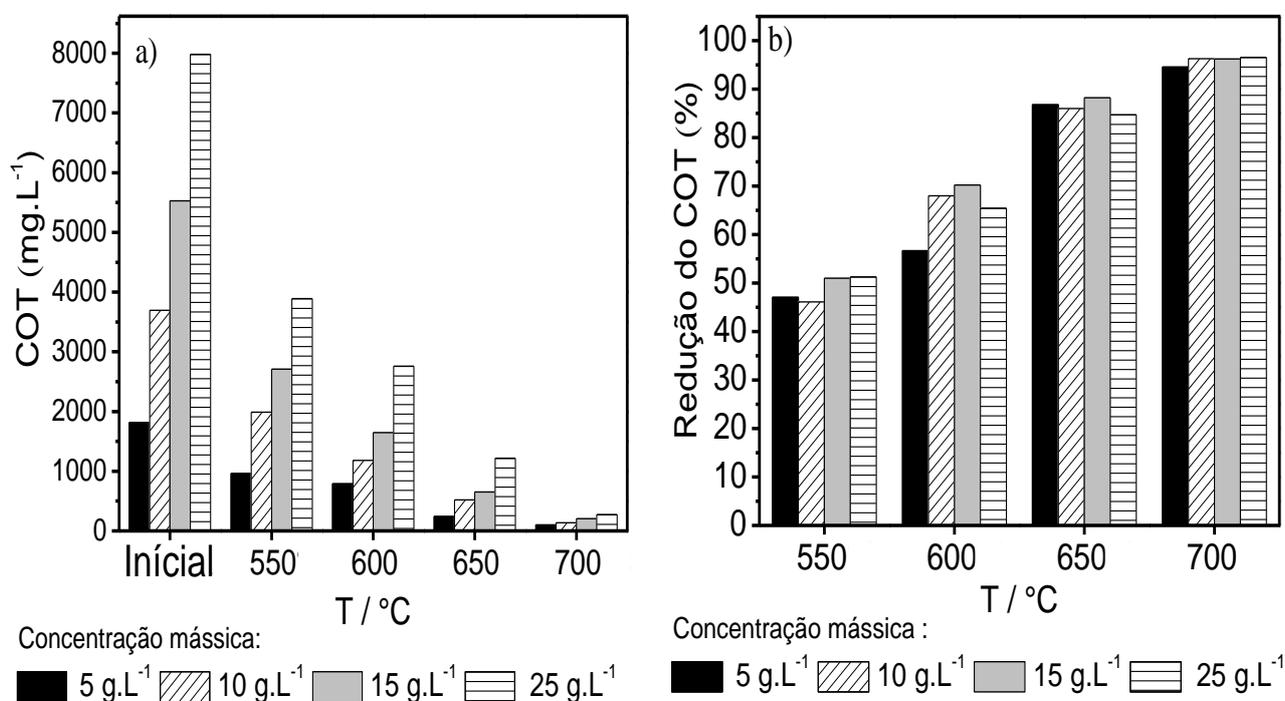


Figura 4.13. Efeito da temperatura na remoção do COT (carbono orgânico total) na gaseificação em água supercrítica da lactose – (a) Valor do COT - Inicial e final; (b) Percentual de remoção do COT - [225 bar, 5 g.min⁻¹].

Capítulo 4: Resultados e Discussões

4.2.2.2. Reação catalítica

A adição de catalisadores reduziu significativamente o COT das amostras (Tabela 4.3). A maior contribuição na redução do COT foi do Na_2CO_3 , alcançando 97%. O Na_2CO_3 reduziu significativamente o COT em todas as massas de catalisadores estudados (1 g.L^{-1} , 3 g.L^{-1} e 5 g.L^{-1}). O NaOH foi o menos eficaz na redução do COT dentre os três catalisadores estudados, conforme pode ser visto na Figura 4.14. A eficiência dos catalisadores na redução de COT tem a seguinte sequência $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{KOH} > \text{NaOH}$.

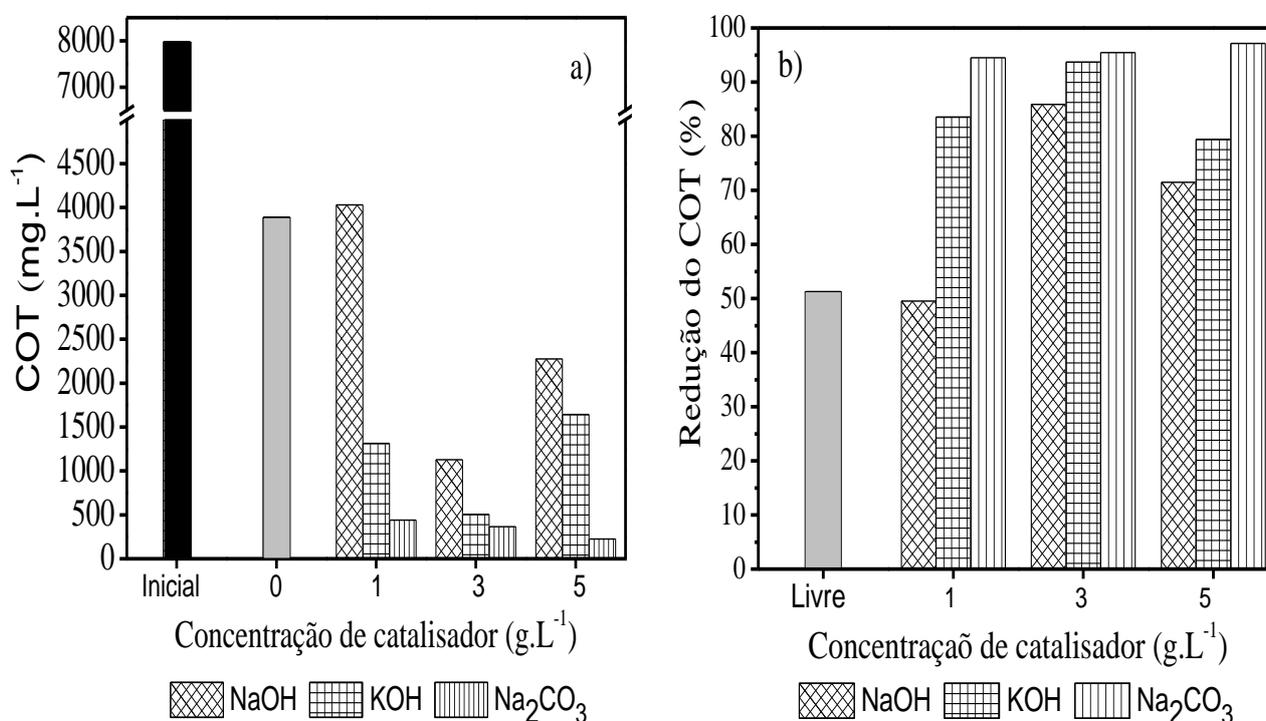


Figura 4.14. Efeito de diferentes quantidades de catalisador na redução do COT (carbono orgânico total): (a) valores de entrada e saída do COT; (b) percentual de remoção do COT - [225 bar, 5 g.min^{-1}].

4.2.2.3. Reação oxidativa

A adição de oxidantes reduziu significativamente o COT do efluente quando comparado ao efluente de entrada. As análises de COT foram realizadas para as temperaturas de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (vide Tabela 4.8), obtendo-se reduções de até 99%. Conforme esperado, a temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou menores valores de

Capítulo 4: Resultados e Discussões

COT, principalmente nas concentrações $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ e 15 g.L^{-1} (vide Figura 4.15). Percebe-se que nas concentrações de 30 g.L^{-1} e 50 g.L^{-1} a temperatura não influenciou significativamente, pois, para ambas as temperaturas a redução do COT foi semelhante. Contudo, o H_2O_2 apresentou maiores reduções de COT quando comparados ao t-BHP, principalmente na temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, o t-BHP apresentou reduções de COT muito inferiores às reduções obtidas com o H_2O_2 . Contudo, para a temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ essa diferença não foi observada.

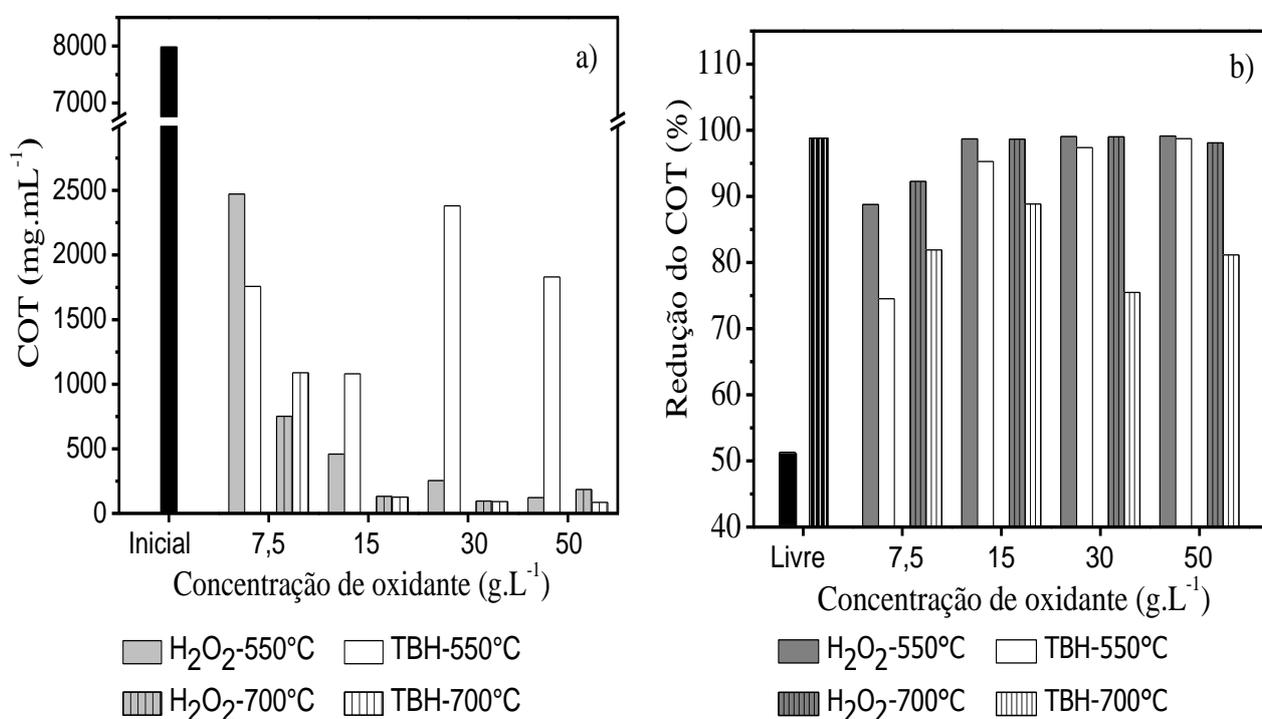


Figura 4.15. Efeito de diferentes quantidades de oxidantes na redução do COT (carbono orgânico total) na gaseificação em água supercrítica da lactose: (a) valores de entrada e saída do COT; (b) percentual de remoção do COT – [225 bar, 5 g.min^{-1} , $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (símbolo hachurado) e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (símbolo não-hachurado)].

4.2.3. Soro de Leite

Para complemento do estudo da gaseificação da lactose em água supercrítica, foram realizados experimentos de gaseificação supercrítica do soro de

Capítulo 4: Resultados e Discussões

leite cedido pela Laticínios Latco Ltda, localizada na cidade de Cruzeiro do Oeste-PR. Dessa forma foi possível realizar uma comparação entre os resultados dos experimentos contendo apenas lactose e os experimentos realizados com o efluente real. Além disso, os experimentos com o soro de leite permitem ter uma ideia real das possibilidades da aplicação da tecnologia de gaseificação supercrítica para produção de H₂ e para o tratamento deste efluente.

Os experimentos foram realizados na pressão de 225 bar, vazão de alimentação de 5 g.min⁻¹ e temperaturas de 550 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C. O soro de leite apresentou uma concentração inicial de carbono orgânico total (COT) de 5259 mg.L⁻¹. Verifica-se na Tabela 4.10, que a redução de COT alcançou valores próximos aos 85%, valores relativamente inferiores aos resultados obtidos para a lactose (efluente sintético). Contudo, essa diferença, provavelmente, foi causada pela maior complexibilidade do soro de leite (efluente real). Na Tabela 4.10 também estão apresentadas as frações molares dos gases formados e o percentual de vazão de cada gás produzido em relação à vazão de entrada.

Tabela 4.10. Dados experimentais de fração molar e rendimento em relação a vazão dos gases.

Temp. (°C)	COT Redução (%)	Fração molar					
		H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
550	68.1±0.65	0,45±0,19	0,47±0,02	0,05±0,01	0,013±0,004	0,003±0	0,006±0
600	71.4±0.13	0,49±0,01	0,45±0,01	0,04±0,01	0,015±0,002	0,003±0	0,004±0
650	84.6±0.37	0,46±0,02	0,44±0,02	0,05±0,01	0,035±0,007	0,005±0	0,005±0
700	92.3±0.21	0,44±0,04	0,42±0,06	0,07±0,01	0,054±0,02	0,001±0	0,001±0
Temp. (°C)	COT Redução (%)	Rendimento em relação a vazão (%) (vazão de gás/vazão inicial soro)					
		H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
550	68.1±0.65	0,33±0,001	0,33±0,001	0,05±0	0,01±0	0,00±0	0,00±0
600	71.4±0.13	0,30±0,001	0,28±0,001	0,04±0	0,01±0	0,00±0	0,01±
650	84.6±0.37	0,29±0	0,27±0,001	0,03±0	0,02±0	0,00±0	0,00±0
700	92.3±0.21	0,28±0	0,27±0,001	0,04±0	0,02±0	0,00±0	0,00±0

*Condições Operacionais (225 bar, 5 g.min⁻¹ e COT inicial do soro de leite: 5259 mg.L⁻¹); **u(T) = 1,0 °C.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Os resultados contidos na Tabela 4.10 foram dispostos nas Figuras 4.16 (a) e 4.16(b) na forma de gráficos. Nessas figuras são comparados os experimentos com soro de leite e lactose nas concentrações mássicas de 5 g.L^{-1} e 25 g.L^{-1} , respectivamente. Observa-se que o gás produzido é formado quase que totalmente por H_2 e CO_2 e mínimas quantidades de CH_4 e CO . Comportamento este diferente do encontrado para a lactose, em que percebe-se que a produção de CO é significativa e tende a diminuir com elevação da temperatura. Comportamento esses que contrastam com a produção quase que constante de H_2 e CO_2 para todas as temperaturas estudadas. Nota-se que, a fração molar de H_2 produzida na gaseificação do soro de leite é aproximadamente igual a produção de H_2 na gaseificação da lactose com concentração de 5 g.L^{-1} . No entanto, para a concentração de 25 g.L^{-1} de lactose a fração de H_2 foi expressivamente abaixo da concentração molar de H_2 obtida na gaseificação do soro de leite.

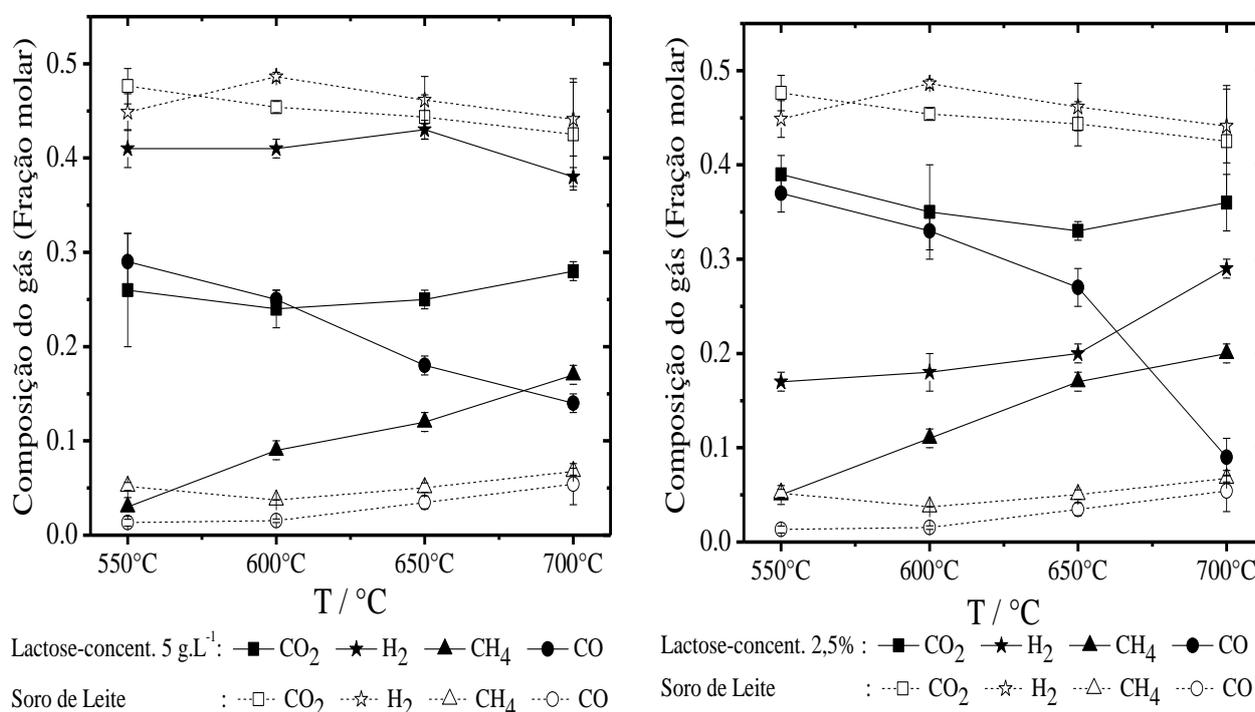


Figura 4.16. Efeito da temperatura na composição molar (fração molar) na gaseificação em água supercrítica do soro de leite: (a) comparação - soro de leite *versus* lactose (concentração de 5 g.L^{-1}) e (b) comparação soro de leite *versus* lactose (concentração de 2,5%), [225 bar, 5 g.min^{-1}].

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Uma possível explicação da eficiência de produção de H_2 pode estar no fato do soro de leite conter, além da lactose, sais minerais e grande quantidade de substâncias orgânicas.

Foi realizada também uma análise do percentual da vazão mássica dos gases produzidos em relação à vazão de entrada do soro de leite no reator (Figura 4.17). Percebe-se que aproximadamente 30% do volume que entra no reator é transformada em H_2 para todas as temperaturas. O mesmo percentual foi observado para o CO_2 .

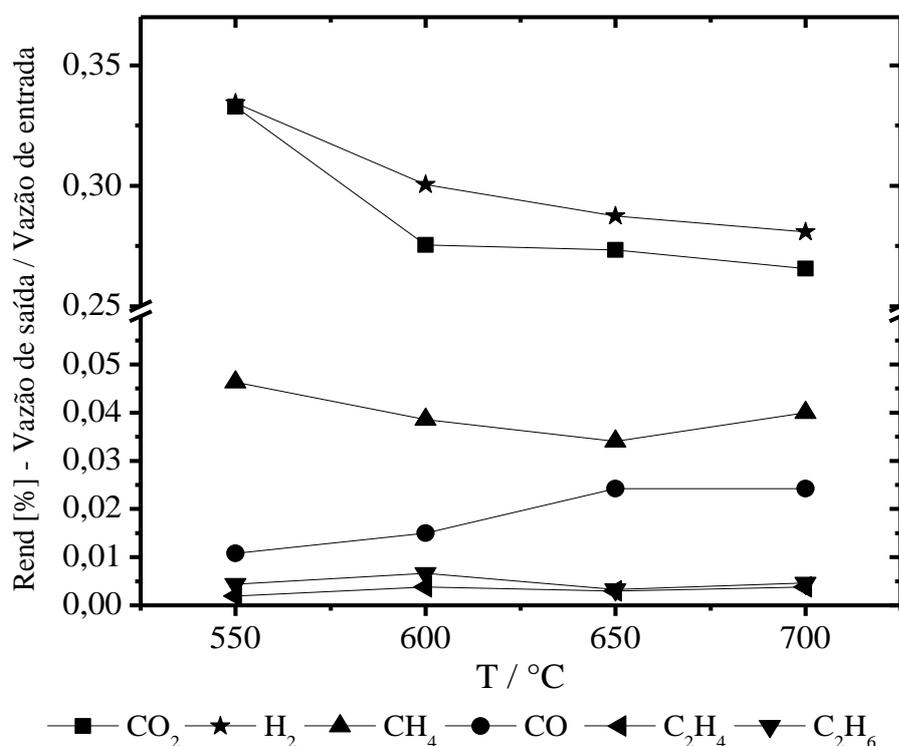


Figura 4. 17. Efeito da temperatura no rendimento da produção de gases em função da vazão de saída dos gases *dividido* pela vazão de entrada do soro de leite [225 bar, 5 g.min⁻¹].

Nos experimentos de gaseificação do soro de leite observou-se produção de coque dentro do reator. Possivelmente esse coque foi formado pela grande quantidade de lactose e açúcares contidos no soro de leite que acabam não sendo

Capítulo 4: Resultados e Discussões

totalmente convertidos em gases por conta do insuficiente tempo de residência do soro de leite no reator supercrítico. No entanto, esse problema pode ser resolvido aumentando o tamanho do reator e diminuindo a vazão de alimentação do soro de leite. Dessa maneira, o tempo de residência aumentará e proporcionará uma melhor conversão do efluente em gases, principalmente em H₂.

4.2.4. Considerações finais – Experimentos com lactose e soro de leite

Este trabalho teve como uma de suas propostas estudar a gaseificação da lactose em água supercrítica para verificação da possibilidade de utilização de efluentes da indústria de laticínios na produção de H₂. Os resultados obtidos indicam que a lactose apresenta grande potencial na produção de H₂, uma vez que os rendimentos de H₂ obtidos, em alguns casos, chegam a ≈ 4 mol de H₂/mol de lactose, valores próximos aos reportados na literatura para diferentes tipos de biomassa. Os menores rendimentos de H₂ foram obtidos para a menor temperatura (550 °C) e maior concentração de lactose (25 g.L⁻¹), sendo aproximadamente 10 vezes menores que os rendimentos máximos obtidos. No entanto, nessas mesmas condições experimentais, esses baixos rendimentos foram otimizados até 4-5 mol de H₂/mol de lactose a partir da utilização de catalisadores homogêneos (NaOH, KOH e Na₂CO₃) ou oxidantes (H₂O₂ e t-BHP). O t-BHP destacou-se de maneira satisfatória na elevação dos rendimentos de H₂, visto que este oxidante ainda não foi reportado em reações de gaseificação de biomassa em água supercrítica.

De maneira geral, o aumento da temperatura elevou as quantidades de H₂ e diminuiu as quantidades de CO. Ou seja, a razão H₂/CO se eleva com o aumento da temperatura e diminuição da concentração de lactose. A elevação da temperatura também foi um fator primordial na redução eficiente do COT. Verifica-se que em

Capítulo 4: Resultados e Discussões

reações a 550 °C a redução do COT foi de $\approx 50\%$ enquanto que a 700 °C a redução foi de $\approx 96\%$. No entanto, a utilização de sais alcalinos ou oxidantes em reações a 550 °C elevou de $\approx 50\%$ para $\approx 97\%$ a redução do COT.

A gaseificação do soro de leite permitiu a obtenção frações molares dos gases formados superiores àqueles obtidos para as reações com lactose. Os gases produzidos foram majoritariamente o H_2 e o CO_2 e mínimas quantidades de CO e CH_4 . No entanto, o comportamento da produção desses gases foi semelhante para ambos os efluentes (real ou sintético). A eficiência do tratamento do soro de leite, em relação a diminuição do carbono orgânico total (COT), foi de 92%, a concentração de COT passou de 5259 mg.L^{-1} para 421 mg.L^{-1} .

Dessa maneira, verifica-se que os dados obtidos neste trabalho podem servir como base inicial para futuros trabalhos que envolvam efluentes de laticínios. Foi possível estabelecer uma metodologia de gaseificação supercrítica da lactose, com resultados satisfatórios de redução de COT e produção de H_2 . Sendo uma alternativa considerável no tratamento de efluentes e seu aproveitamento energético, por meio da produção de gases, principalmente o H_2 .

4.3. Gaseificação/Oxidação – Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado gerado no Aterro sanitário de Maringá-PR, Empresa Constroeste, é encaminhado para Estação de tratamento de efluentes (ETE – Empresa Objetiva), juntamente com outros efluentes industriais, e posteriormente lançado em corpo receptor. Para este estudo, as amostras de lixiviado (não tratado) foram coletadas em um tanque de armazenamento cedido pela própria empresa.

Segundo a empresa Constroeste, o município de Maringá gera em média 380 toneladas de resíduos sólidos diariamente, gerando em torno de $30 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$ de lixiviado, no entanto, em períodos de maior precipitação pluviométrica pode chegar a

Capítulo 4: Resultados e Discussões

90 m³.dia⁻¹. Nesses períodos de precipitação pluviométrica e por conta da diversidade dos resíduos sólidos que o geram, os parâmetros físico-químicos são constantemente alterados. Dessa maneira, a cada coleta eram realizadas análises para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) apresentada pelo lixiviado.

Duas amostras de lixiviado com concentrações diferentes foram coletadas. As amostras, coletadas em dias diferentes, apresentaram concentrações de DQO de 1580 mg.L⁻¹ (amostra 1) e 2000 mg.L⁻¹ (amostra 2). Inicialmente a degradação do lixiviado foi realizada para a amostra 1 (concentração de DQO ~1580 mg.L⁻¹), temperatura entre 400 e 600 °C, pressão de 140 e 225 bar, fluxo de alimentação de 6 g.min⁻¹ e tempo de reação de 40 minutos, conforme Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Dados experimentais de fração molar e rendimento em relação a vazão dos gases.

Concentração inicial de DQO (mg.L ⁻¹)	Fluxo de alimentação (g.min ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Parâmetros Físico-Químicos
1,580	6	150	350	COD
			400	
			500	
			600	
		225	350	
			400	
			500	
			600	

Para essas reações apenas o percentual de redução de DQO foi observado, pois, este parâmetro é um grande indicativo da eficiência da degradação do lixiviado (Tabela 4.12).

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Tabela 4.12. Dados experimentais de degradação de lixiviado ($DQO_{inicial} \sim 1580 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)*.

Fluxo de alimentação ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)**	150 bar			225 bar		
		Tempo de Residência (s)	Concentração Inicial DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD Redução (%)	Tempo de Residência (s)	Concentração Inicial DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Redução de DQO (%)
6	25	-	1,580.0	-	-	1,580.0	-
	350	23	731.3 \pm 2.8	53.5 \pm 2.0	163	561 \pm 24.0	63.0 \pm 1.0
	400	17	787.8 \pm 33.0	48.1 \pm 2.1	34	517.5 \pm 26.0	65.6 \pm 2.0
	500	13	610.7 \pm 20.0	60.1 \pm 1.2	21	227 \pm 35.0	83.4 \pm 2.0
	600	11	218.0 \pm 22.0	84.8 \pm 1.4	17	39.0 \pm 2.3	97.40 \pm 2.0

*Condições Operacionais ($6 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ e DQO inicial do lixiviado: $1580 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); ** $u(T) = 1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A melhor condição de redução do DQO ocorreu na maior temperatura e na maior pressão (600 $^{\circ}\text{C}$ e 225 bar) com redução de DQO de ~98% e na pior condição de temperatura e pressão (350 $^{\circ}\text{C}$ e 150 bar) a redução da DQO foi de ~50%. A partir dos resultados contidos na Figura 4.18 observa-se o efeito da pressão e da temperatura na degradação do lixiviado. Independente da pressão das duas pressões utilizadas, a elevação da temperatura foi um fator chave na redução da DQO. No caso da pressão, a elevação da pressão de 150 bar para 225 bar levou ao aumento da eficiência da degradação em aproximadamente 20-30%.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

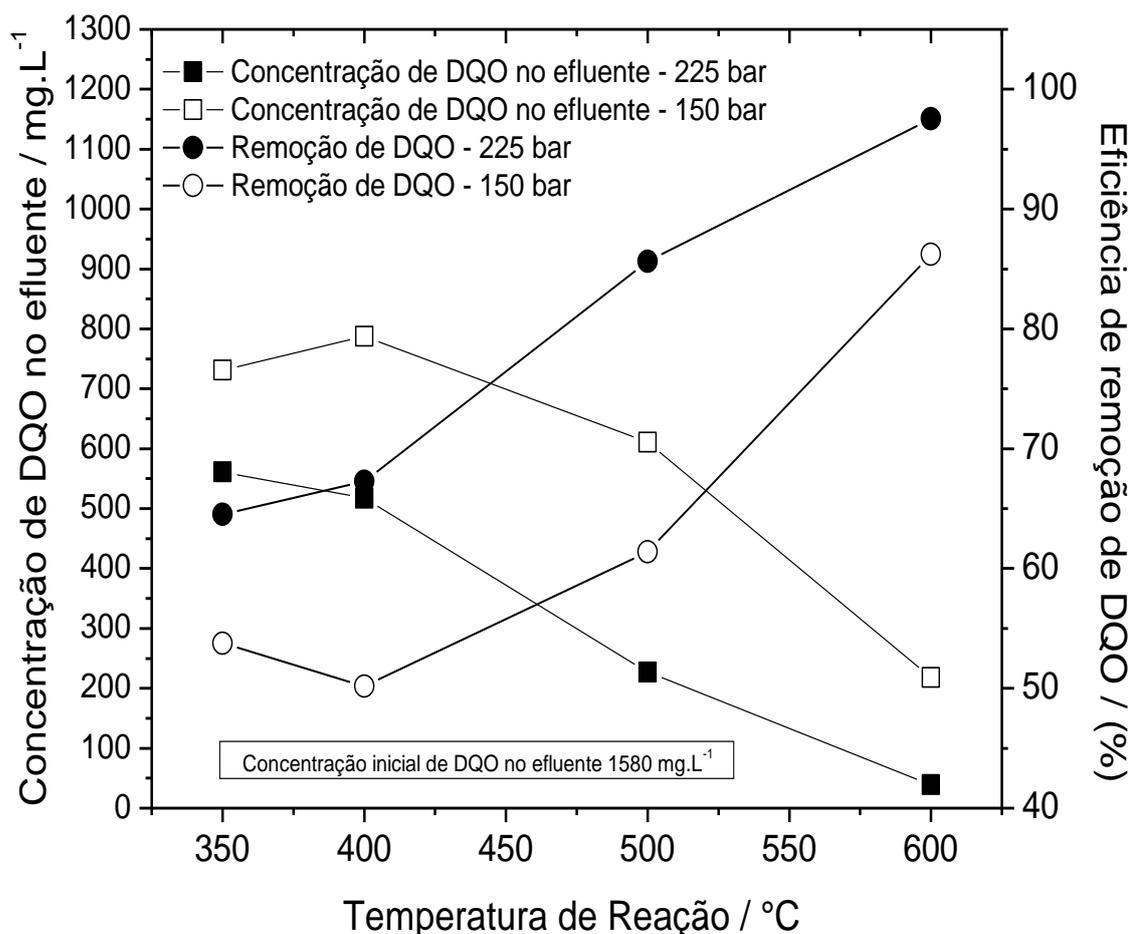


Figura 4.18. Dados experimentais de redução de DQO obtidos nas pressões de 150 bar e 225 bar.

A partir desses dados de redução de DQO do lixiviado, em que observou-se uma redução de aproximadamente 98%, verifica-se que a utilização da oxidação em meio com água supercrítica é uma promissora técnica de tratamento desse efluente.

Em seguida, foram realizados experimentos de oxidação da amostra 2 de lixiviado, com concentração de DQO ~2000 mg.L⁻¹, com o objetivo de verificar a redução dos parâmetros físico-químicos de cor, compostos que absorvem em 254 nm, turbidez, carbono orgânico total (COT), além, da demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados dos experimentos realizados com a amostra 1, permitiu verificar que as temperaturas de 350 °C e 400 °C e a pressão de 150 bar foram as condições experimentais de menor redução da demanda química de oxigênio.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Dessa maneira, os experimentos de oxidação supercrítica da amostra 2 foram conduzidos na pressão de 225 bar, vazões de 6 e 12 g.min⁻¹ e temperaturas de 450 °C a 700 °C, conforme Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Dados experimentais de degradação de lixiviado (DQO_{inicial} ~1580 mg.L⁻¹)*.

Concentração inicial de DQO (mg.L ⁻¹)	Fluxo de alimentação (g.min ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Parâmetros Físico-Químicos
2000	12	225	450	DQO COT Cor Turbidez Absorbância
			500	
			575	
			650	
			700	

Os resultados desses experimentos estão apresentados na Tabela 4.14. Duas vazões de alimentação foram utilizadas para verificar a influência do tempo de residência. Temperaturas acima de 600 °C foram utilizadas para verificar o ganho em eficiência na oxidação do lixiviado.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Tabela 4.14. Resultados experimentais com desvio padrão da incerteza da redução dos parâmetros físico-químicos.

Fluxo de alimentação (g.min ⁻¹)	Temp. (°C)**	Tempo de residência (s)	Cor (mg.L ⁻¹ Pt-CO)		Absorbância (254 nm)		Turbidez (NTU)		COT (mg.L ⁻¹)		DQO (mg.L ⁻¹)	
			Redução	(%)	Redução	(%)	Redução	(%)	Redução	(%)	Redução	(%)
6	Inicial		10980	-	59	-	1600	-	1270	-	1918	-
	450	25	620±27 ^a	94.1±0.2	3.2±0.3	94.1±0.5	186±2	88.3±0.1	342.4±8	72.4±0.6	694.5±72	60±3.8
	500	21	190±13 ^a	98.2±0.1	2.6±0.2	95.3±0.3	57±0.8	96.4±0.1	205.9±4	83.5±0.3	679.8±14	63.8±0.7
	575	17	235±4 ^a	97.8±0.1	2.0±0.3	96.1±0.5	52±1.6	96.7±0.1	230.9±12	80.9±1	431.8±21	76.4±1.1
	650	15	180±15 ^a	98.2±0.1	1.1±0.1	98±0.1	70±0.4	95.6±0.1	142.0±0.3	88.8±0.02	154.8±14	91.2±0.7
	700	14	210±7 ^a	98±0.1	0.6±0.1	98.9±0.1	98.5±2.1	93.8±0.1	30.6±3	97.4±0.2	22.2±7	98.5±0.4
12	Inicial		10980	-	59	-	1600	-	1270	-	1918	-
	450	12	935±53	91±0.5	3.7±0.7	92.5±1	252.5±2	84.1±0.1	368.8±9	70.2±0.7	1059.2±53	42±2.8
	500	10	390±21	96.3±0.2	2.8±0.7	94.1±1	120.5±0.7	92.4±0.1	324.4±0.6	74.4±0.1	857.7±39	53.2±2
	575	9	140±17	98.6±0.1	2.5±0.3	95.3±0.5	32.7±5	97.6±0.3	247±1	80.4±0.1	511±30	71.8±1.6
	650	8	305±33	96.9±0.3	2.1±0.5	95.6±0.8	143.5±0.9	91.0±0.1	153.9±4	87.5±0.3	170.2±22	90.0±1.2
	700	7	235±9	97.8±0.1	1.5±0.1	97.3±0.1	87±2	94.4±0.1	145.9±7	87.9±0.5	171.2±11	90.5±0.6

*Condições Operacionais (225 bar, 6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹, DQO inicial do lixiviado: 2000 mg.L⁻¹); **u(T) = 1,0 °C.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Nas Figuras 4.19 a 4.20 estão representadas as reduções dos parâmetros físico-químicos cor, turbidez, compostos que absorvem a 254 nm, COT e DQO em função da temperatura e vazão mássica de alimentação.

Inicialmente é apresentado o perfil de redução da cor (Figura 4.19), em que observa-se que a redução ficou próxima aos 100% para ambas as vazões. Ou seja, o valor da cor passou de $10980 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Pt-CO}$ para aproximadamente $200 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Pt-CO}$. Para este parâmetro, a vazão de alimentação não influenciou significativamente na redução da cor, no entanto, na menor vazão, 6 g.min^{-1} , alcançou-se redução de cor ligeiramente superior. Nota-se também que a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ houve uma satisfatória redução da cor, contudo, a partir de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura não influenciou significativamente na redução da cor.

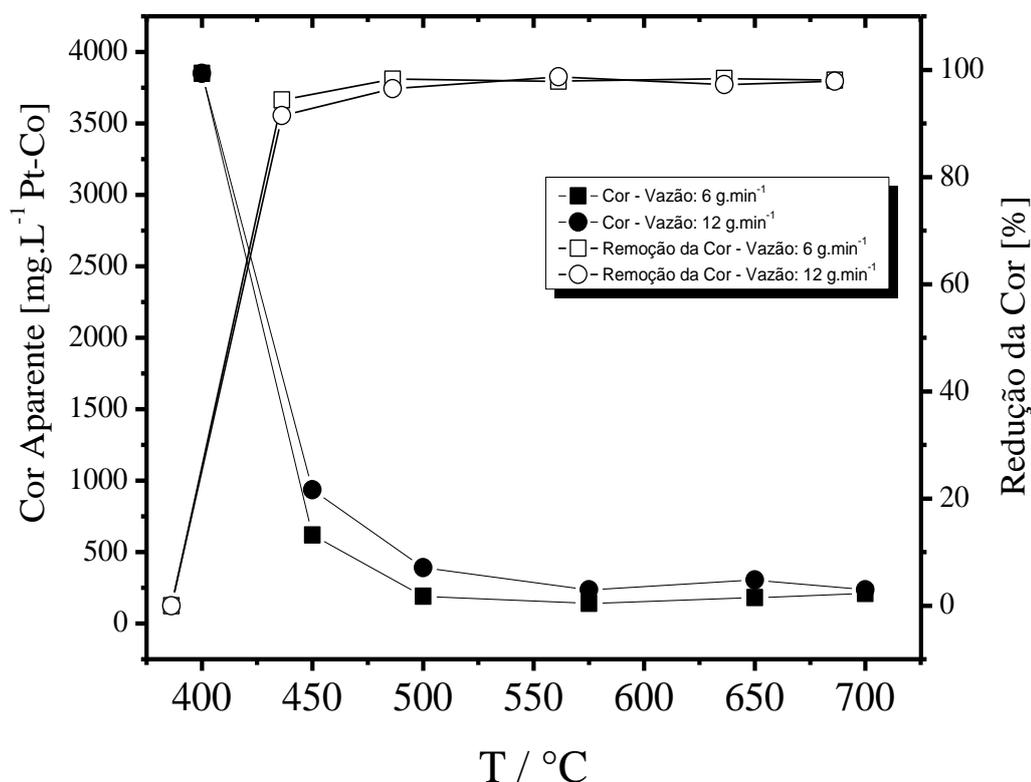


Figura 4.19. Dados experimentais de redução da cor aparente obtidos nas vazões de 6 g.min^{-1} e 12 g.min^{-1} a 225 bar.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Na Figura 4.20 encontra-se o perfil de redução da turbidez do lixiviado em função da temperatura e da vazão de alimentação do lixiviado. A turbidez inicial de 1600 NTU diminuiu para valores próximos a 40-60 NTU, ou seja, a redução deste parâmetro alcançou valores próximos a 95%. O comportamento de redução da turbidez apresentou similaridade com o comportamento de redução da cor. A partir de 500 °C a temperatura não influenciou significativamente, apresentando valores de redução próximos para todas as temperaturas. Os experimentos com vazão de alimentação de 6 g.min⁻¹ apresentaram resultados levemente superiores aos experimentos realizados com vazão de alimentação de 12 g.min⁻¹.

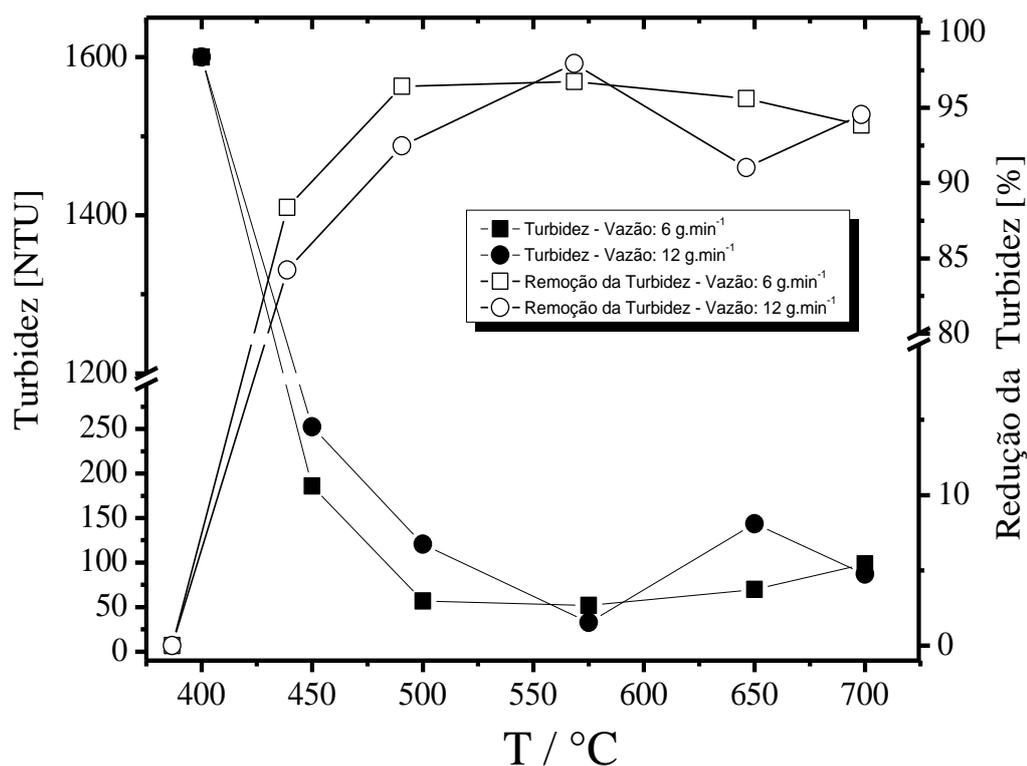


Figura 4.20. Dados experimentais de redução da turbidez obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹.

Verifica-se na Figura 4.21, que a oxidação do lixiviado em água supercrítica apresentou uma eficiência de redução de compostos de absorvem em 254 nm de

Capítulo 4: Resultados e Discussões

aproximadamente 99%. O valor da absorvância (254 nm) foi reduzido de, aproximadamente, 60 para 4 na temperatura de 450 °C. A elevação da temperatura até 700 °C reduziu a absorvância até 0,6. Dessa maneira, verifica-se que a temperatura, a partir de 500 °C não apresentou maiores efeitos na redução deste parâmetro. Assim como a vazão não afetou intensamente a redução da absorvância.

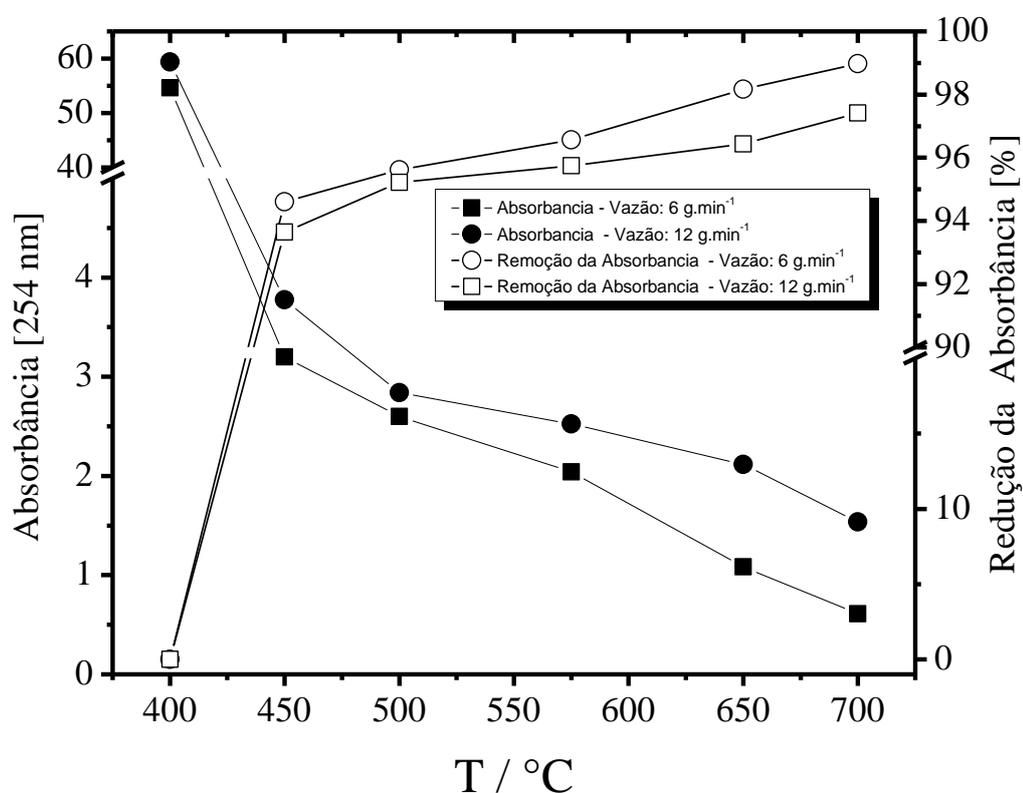


Figura 4.21. Dados experimentais de redução da absorvância (254 nm) obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹.

A redução do carbono orgânico total (COT) seguiu a mesma tendência da redução da cor, turbidez e de compostos que absorvem em 254 nm. Verifica-se na Figura 4.22 que a redução do carbono orgânico total (COT) variou entre 70-98%, valores significativamente expressivos. A temperatura foi o fator essencial para redução deste parâmetro. Diferentemente dos outros parâmetros estudados, em que

Capítulo 4: Resultados e Discussões

a partir de 500 °C não houve redução significativa, a temperatura foi essencial para elevação da redução de COT. Entre as vazões estudadas não houve significativas diferenças entre os resultados. Os perfis de redução foram semelhantes e próximos.

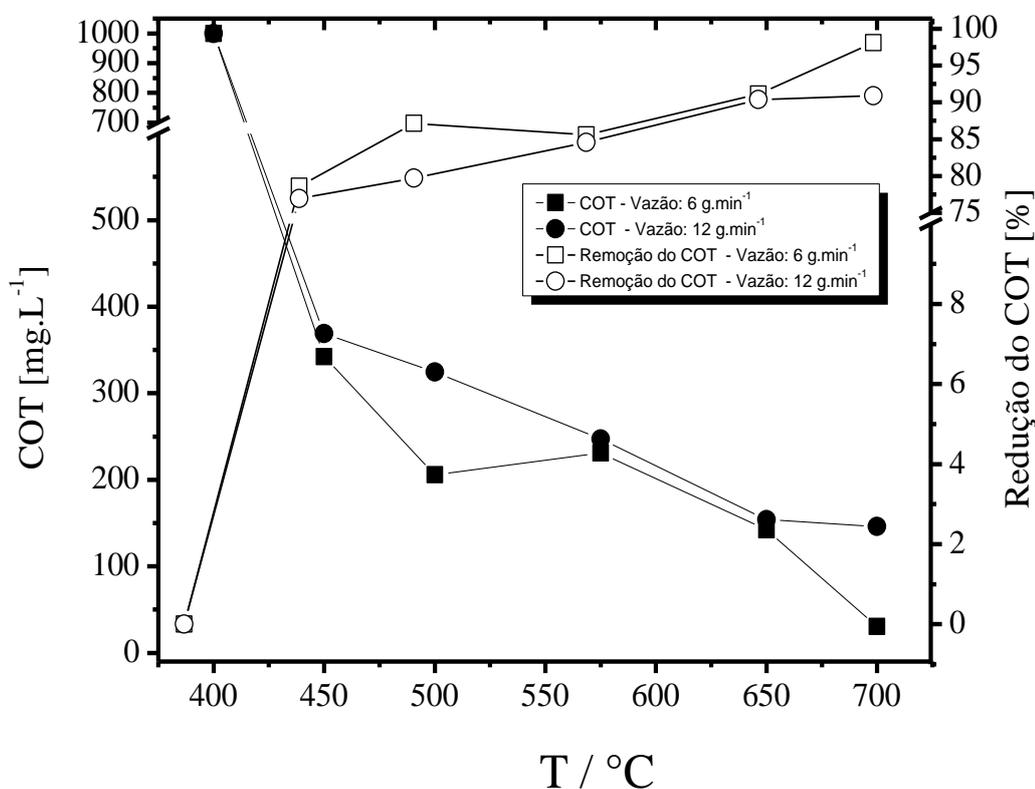


Figura 4.22. Dados experimentais de redução do carbono orgânico total (COT) obtidos a 225 bar nas vazões de 6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹.

Por fim, foi verificada a redução da demanda química de oxigênio (DQO), (vide Figura 4.23). Os resultados seguiram a mesma tendência de redução dos outros parâmetros, sendo a temperatura fator determinante para a redução mais eficiente. Essa redução variou entre 44% a 99%, sendo a menor redução obtida a 450 °C e a maior a 700 °C. Essa redução da DQO foi semelhante à redução obtida na oxidação da amostra 1, em que a redução foi aproximadamente 98%. A vazão mássica não foi o fator mais importante para a efetiva degradação do lixiviado,

Capítulo 4: Resultados e Discussões

contudo, na menor vazão mássica de lixiviado ($6 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) a eficiência foi um pouco melhor em relação à maior vazão mássica de lixiviado ($12 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$).

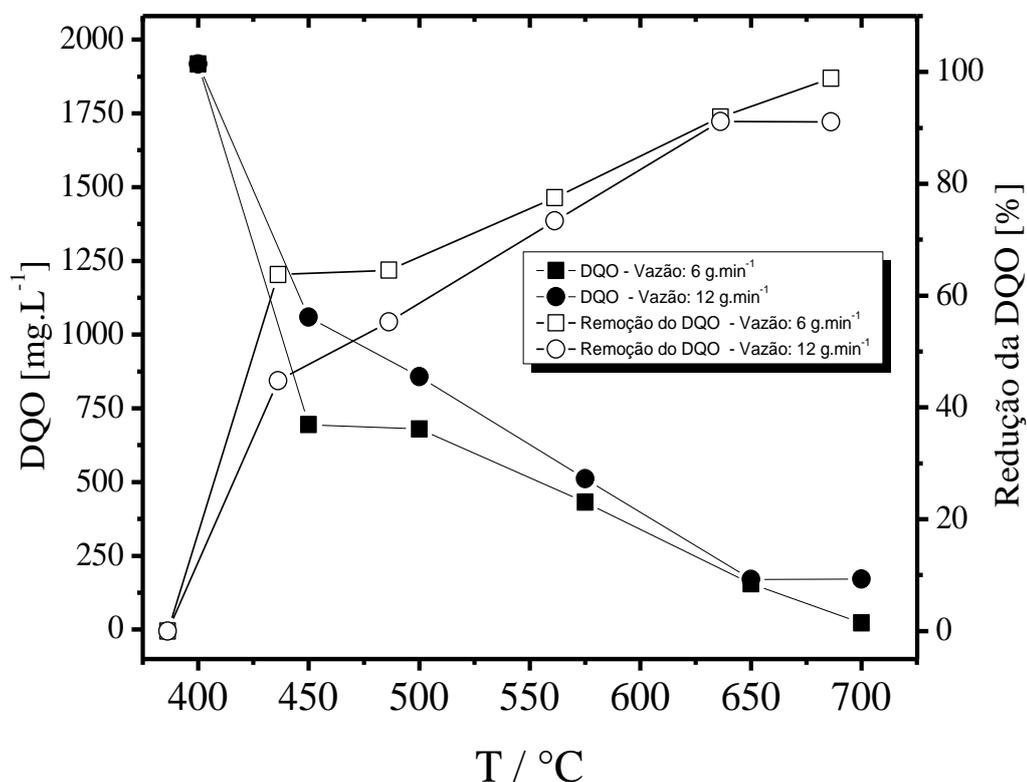


Figura 4.23. Dados experimentais de redução da demanda química de oxigênio (DQO) obtidos a 225 bar nas vazões de $6 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ e $12 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.1.1. Produção de Gases

Após verificação da redução dos parâmetros físico-químicos, foi realizada uma análise da produção dos gases obtida na oxidação/gaseificação do lixiviado. A produção dos gases foi avaliada em termos da composição do gás (fração molar) e em termos da vazão dos gases produzidos em relação à vazão inicial do lixiviado. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.15.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Tabela 4.15. Dados experimentais de fração molar e rendimento em relação a vazão dos gases*.

Vazão de alimentação (g·min ⁻¹)	Temperatura (°C)**	Tempo de Residência (s)	Composição Molar (fração molar)			
			H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
6	450	25	-	-	-	-
	500	21	0.75	0.18	0.07	-
	575	17	0.91	-	0.08	-
	650	15	0.92	0.01	0.06	-
	700	14	0.91	-	0.07	-
12	450	12	0.56	0.38	0.05	-
	500	10	0.64	0.30	0.05	-
	575	9	0.66	0.25	0.09	-
	650	8	0.65	0.24	0.09	-
	700	7	0.69	0.19	0.10	-

*Condições Operacionais (225 bar, 6 g·min⁻¹ e 12 g·min⁻¹, DQO inicial do lixiviado: 2000 mg·L⁻¹); **u(T) = 1,0 °C.

Os resultados da Tabela 4.13 foram reunidos nas Figuras 4.29(a) e 4.29(b), onde verifica-se o perfil da produção dos gases. Uma característica observada na gaseificação/oxidação do lixiviado foi a significativa produção de hidrogênio (aproximadamente 90% do gás produzido), principalmente nas reações com vazão mássica de 6 g·min⁻¹. Nesta vazão a produção de CO₂ foi praticamente inexistente, contudo, na vazão de 12 g·min⁻¹ a produção foi significativa. No entanto, sua produção é diminuída com a elevação da temperatura. Contrariamente, à medida que a produção de CO₂ diminui, a produção de hidrogênio e metano (produção não significativa) se elevam. Não foi observado em nenhum experimento a formação de CO, Figura 4.24(a).

A vazão de produção de cada gás em relação a vazão de entrada foi plotada e verificada na Figura 4.24(b). Percebe-se nesta figura que, embora o hidrogênio seja o gás majoritário, sua produção em relação a vazão mássica de entrada é muito

Capítulo 4: Resultados e Discussões

pequena. Onde a maior produção foi de aproximadamente 0,5%, obtida a 700 °C (temperatura mais elevada). As maiores produções de CO₂ e CH₄ foram de aproximadamente 3% e 0,5%, respectivamente.

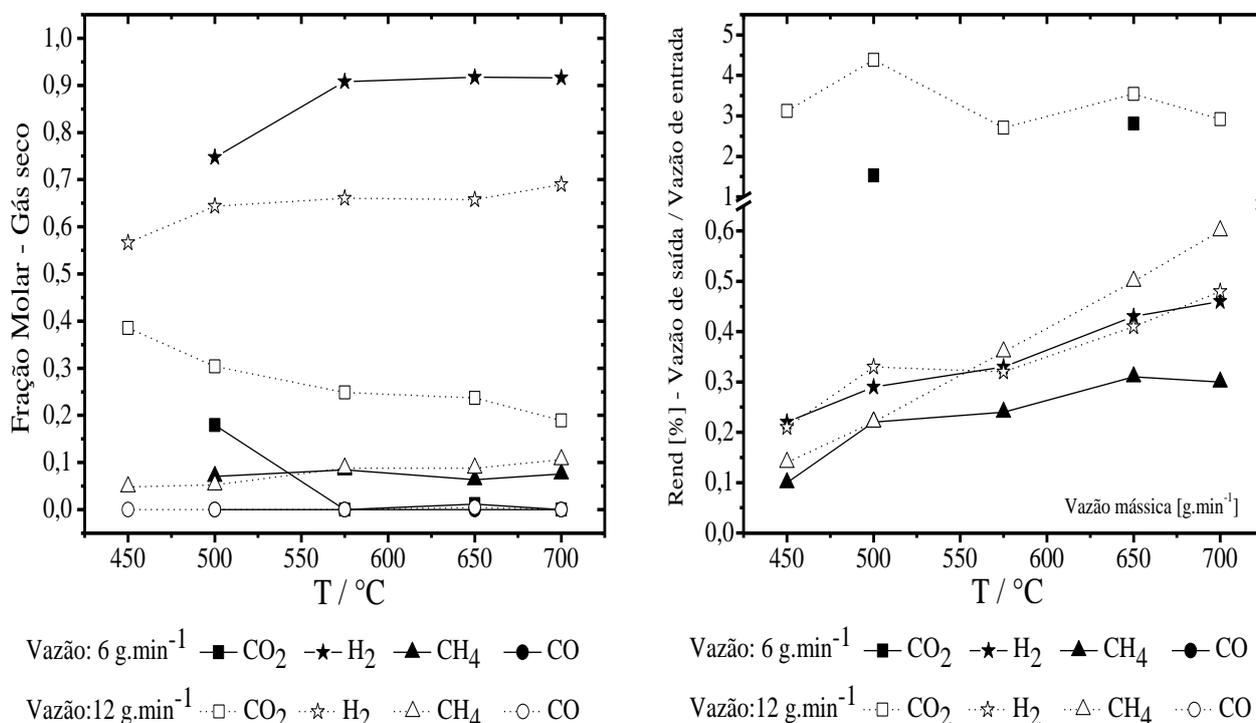


Figura 4.24. Efeito da temperatura na: (a) composição molar (fração molar) e (b) rendimento em função da vazão saída dos gases *dividido* pela vazão de entrada do lixiviado (225 bar).

4.3.2. Considerações finais – Experimentos com lixiviados (lixiviado)

A aplicação da oxidação supercrítica em amostras de lixiviados apresentou satisfatória eficácia na redução dos parâmetros físico-químicos de DQO, COT, turbidez, cor e de compostos que absorvam em 254 nm. A variação da vazão de alimentação (6 g.min⁻¹ e 12 g.min⁻¹), temperatura (550 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C) e pressão (150 bar e 225 bar) se mostrou influente na obtenção de elevados níveis de degradação do efluente, alcançando valores próximos aos 99% para alguns parâmetros e condições operacionais. Como esperado, os níveis de redução dos parâmetros físico-químicos foram crescentemente alterados com a elevação da

Capítulo 4: Resultados e Discussões

temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, maior o nível de degradação. Entre as vazões estudadas não foram observadas significativas melhorias de performance. Os experimentos nessas vazões apresentaram resultados semelhantes. Diferentemente da vazão, a pressão apresentou diferença nos resultados de redução da DQO, com uma diferença de aproximadamente 11% entre uma pressão e outra. Além da degradação do efluente, foi observada a formação de gases, principalmente o CO₂. No entanto, a quantidade de gás produzido é insignificante.

No entanto, a utilização de oxidantes ou catalisadores específicos para a oxidação pode melhorar substancialmente esses resultados. Outra alternativa é realizar os experimentos utilizando reciclo. Dessa forma, o efluente, pós-reator, retorna à alimentação e inicia novamente o processo de oxidação.

Além da degradação do efluente, foi observada a formação de gases, principalmente o CO₂. No entanto, a quantidade de gás produzido é insignificante quando comparado à produção de gás formada nas reações de gaseificação da lactose/soro de leite.

CAPÍTULO 5:
CONCLUSÕES

5. Conclusões

5.1. Considerações e Conclusões

A aplicação da gaseificação em água supercrítica nos efluentes sintéticos (lactose) e real (soro de leite) apresentou satisfatórios resultados no sentido de produção de gases (principalmente hidrogênio) e degradação do carbono orgânico total (COT).

Os experimentos obtidos validam as hipóteses estabelecidas neste trabalho acerca da gaseificação em água supercrítica de efluentes oriundos de indústrias de laticínios, visto a característica deste efluente, cuja a estrutura é baseada em carboidratos (ligações hidrogênio-carbono-oxigênio).

Temperaturas elevadas, acima de 500 °C, efluentes menos concentrados, longos tempos de residência e utilização de catalisadores homogêneos (sais alcalinos) foram fatores essenciais para a elevação dos níveis de produção de gases.

A utilização de oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e tert-butil hidroperóxido melhorou a gaseificação, no entanto, elevaram também a produção de CO₂ e diminuíram a produção de H₂. Contudo, as taxas de degradação foram maiores que as observadas em reações livres de oxidantes.

Verificou-se também que a aplicação dessa tecnologia é significativa na redução de parâmetros físico-químicos, que indicam a degradação do lixiviado de aterro sanitário, alcançando valores próximos aos 100% (mesmo sem a utilização de oxidantes ou catalisadores). Resultados expressivos, visto, a complexidade da composição desse tipo de efluente.

Da mesma forma que as condições experimentais influenciaram positivamente a produção de hidrogênio, a partir da gaseificação dos efluentes

de laticínios, as condições experimentais foram essenciais para a obtenção de resultados expressivos de degradação de lixiviados.

Embora os resultados de degradação tenham sido expressivos, a produção de gases não foi significativa, ainda que tenha sido verificado que o gás produzido é composto principalmente por H_2 . Esse fato se deve à composição complexa e aleatória desse tipo de efluente, no entanto, essa técnica pode ser uma alternativa viável ao tratamento desse efluente de composição altamente complexa.

Observando os resultados do cálculo de equilíbrio termodinâmico realizados neste trabalho, verifica-se que os valores experimentais estão abaixo dos valores calculados. Dessa maneira, faz-se necessário que mais pesquisas sejam realizadas no sentido de aprimorar a tecnologia de gaseificação em água supercrítica.

Estudos acerca da aplicação de diferentes catalisadores (homogêneos/heterogêneos) ou oxidantes se fazem necessários para alcance das condições ótimas de produção de H_2 e degradação dos efluentes. Alterações nas condições experimentais e de processo, bem como, no design dos reatores, também são estudos que devem ser realizados.

De maneira geral, a gaseificação em água supercrítica de efluentes de laticínios e de aterros sanitários (lixiviados) é uma alternativa eficiente para o aproveitamento energético, no sentido da produção de gases, principalmente o H_2 , e para o tratamento de efluentes.

Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho agregam informações de relevada importância para implantação de unidades de tratamento de efluentes e produção de hidrogênio a partir do emprego da gaseificação/oxidação em água supercrítica.

A aplicação dessa tecnologia implica na solução de problemas das esferas energética e ambiental. Na esfera energética, essa tecnologia apresenta impacto direto, produzindo gases combustíveis a partir de biomassas. Na esfera ambiental, a tecnologia se propõe à destruição eficiente de efluentes industriais e urbanos (lixiviados) que impactam sobre o custo social ambiental e da saúde pública.

5.2. Sugestões e Perspectivas de Trabalhos Futuros

A partir da realização dos experimentos propostos neste trabalho e das observações reportadas na literatura especializada, verificou-se que o processo de gaseificação e oxidação em água supercrítica de biomassas/efluentes pode ser aprimorado. Para isso, é necessário o desenvolvimento de pesquisas em âmbito nacional, visando o aperfeiçoamento desta técnica (no sentido de aumento da produção de hidrogênio e aumento da eficiência do tratamento de efluentes), tornando-a viável para aplicações em larga escala. Diante disto, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- a. Realização de reações de gaseificação utilizando catalisadores heterogêneos, visando uma conversão total da biomassa/efluente em hidrogênio;
- b. Aplicar ao layout do processo de gaseificação uma linha reciclo, visando a gaseificação da biomassa/efluente residual, garantindo assim, que todo o material seja gaseificado/degradado;
- c. Desenvolvimento de pesquisas teóricas computacionais que simulem as reações de gaseificação em água supercrítica. Obtendo assim, informações para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos na reação;

d. Realização de ensaios experimentais aplicando pequenas quantidades de solventes na gaseificação de efluentes. De acordo com a literatura, pequenas quantidades de solventes, como o etanol, melhoram a eficiência da gaseificação;

e. Pesquisas acerca da utilização de oxidantes que aprimoram a oxidação do efluente e que tornem esse processo viável economicamente é indispensável no processo de tratamento de efluentes;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

- Abelleira, J., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R., Martínez de la Ossa, E.J., 2013. Kinetics of supercritical water oxidation of isopropanol as an auxiliary fuel and co-fuel. *Fuel* 111, 574–583. doi:10.1016/j.fuel.2013.03.033
- Akiya, N., Savage, P.E., 2002. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chem. Rev.* 102, 2725–50.
- Antal, M.J., Allen, S.G., Schulman, D., Xu, X., Divilio, R.J., 2000. Biomass Gasification in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4040–4053. doi:10.1021/ie0003436
- APHA, AWWA, WPCF, 2005. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 21st editi. ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C.
- Arita, T., Nakahara, K., Kajimoto, O., 2003. Hydrogen generation from ethanol in supercritical water 44, 1083–1086.
- Azadi, P., Farnood, R., 2011. Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 9529–9541. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.081
- Azadi, P., Khodadadi, a. a., Mortazavi, Y., Farnood, R., 2009. Hydrothermal gasification of glucose using Raney nickel and homogeneous organometallic catalysts. *Fuel Process. Technol.* 90, 145–151. doi:10.1016/j.fuproc.2008.08.009
- Azadi, P., Otomo, J., Hatano, H., Oshima, Y., Farnood, R., 2010. Hydrogen production by catalytic near-critical water gasification and steam reforming of glucose. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 3406–3414. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.069
- Balannec, B., Gésan-Guiziu, G., Chaufer, B., Rabiller-Baudry, M., Daufin, G., 2002. Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination* 147, 89–94. doi:10.1016/S0011-9164(02)00581-7
- Balat, H., Kirtay, E., 2010. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 7416–7426. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.137
- Baratieri, M., Baggio, P., Fiori, L., Grigiante, M., 2008. Biomass as an energy source: thermodynamic constraints on the performance of the conversion

- process. *Bioresour. Technol.* 99, 7063–73. doi:10.1016/j.biortech.2008.01.006
- Bermejo, M.D., Cocero, M.J., 2006. Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor. *J. Hazard. Mater.* 137, 965–71. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.03.033
- Botella, P., Cansell, F., Jaszay, T., Frayret, J., Delville, M., 2003. Experimental set-up for electrochemical measurements in hydrothermal sub- and supercritical oxidation: polarization curves, determination of corrosion rates and evaluation of the degradability of reactors during hydrothermal treatments of aqueous wastes. *J. Supercrit. Fluids* 26, 157–167. doi:10.1016/S0896-8446(02)00153-5
- Boukis, N., Diem, V., Habicht, W., Dinjus, E., 2003. Methanol Reforming in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 728–735. doi:10.1021/ie020557i
- Brião, V.B., Tavares, C.R.G., 2007. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. *Brazilian J. Chem. Eng.* 24, 487–497. doi:10.1590/S0104-66322007000400003
- Brião, V.B., Tavares, C.R.G., 2012. Nota Científica: ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. *Brazilian J. Food Technol.* 15, 352–362. doi:10.1590/S1981-67232012005000028
- Brunner, G., 2009a. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *J. Supercrit. Fluids* 47, 373–381. doi:10.1016/j.supflu.2008.09.002
- Brunner, G., 2009b. Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes. *J. Supercrit. Fluids* 47, 373–381. doi:10.1016/j.supflu.2008.09.001
- Byrd, A., Pant, K., Gupta, R., 2008. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 87, 2956–2960. doi:10.1016/j.fuel.2008.04.024
- Byrd, A.J., Kumar, S., Kong, L., Ramsurn, H., Gupta, R.B., 2011. Hydrogen production from catalytic gasification of switchgrass biocrude in supercritical water. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 3426–3433. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.026
- Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupta, R.B., 2007. Hydrogen Production from Ethanol by Reforming in Supercritical Water Using Ru / Al₂O₃ Catalyst 3541–3547.
- Castello, D., Fiori, L., 2012. Kinetics modeling and main reaction schemes for the supercritical water gasification of methanol. *J. Supercrit. Fluids* 69, 64–74. doi:10.1016/j.supflu.2012.05.008

- CGEE-Centro de Gestão e Estudos Estratégicos., 2010. Hidrogênio energético no Brasil. Subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários., Série Docu. ed. Brasília, DF.
- Chakinala, A.G., Brilman, D.W.F. (Wim), van Swaaij, W.P.M., Kersten, S.R. a., 2010. Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1113–1122. doi:10.1021/ie9008293
- Chang, K.-H., Huang, J.-H., Yan, C.-B., Yeh, T.-K., Chen, F.-R., Kai, J.-J., 2012. Corrosion behavior of Alloy 625 in supercritical water environments. *Prog. Nucl. Energy* 57, 20–31. doi:10.1016/j.pnucene.2011.12.015
- Chang, S., Liu, Y., 2007. Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation. *J. Environ. Sci. (China)* 19, 1430–5.
- Corbo, P., Migliardini, F., 2009. Natural gas and biofuel as feedstock for hydrogen production on Ni catalysts. *J. Nat. Gas Chem.* 18, 9–14. doi:10.1016/S1003-9953(08)60083-3
- Cosultchi, A., Garciafigueroa, E., Garcia-Borquez, A., Reguera, E., Yee-Madeira, H., Lara, V.H., Bosch, P., Acosul Imp, Mx, 2001. Petroleum solid adherence on tubing surface. *Fuel* 80, 1963–1968. doi:10.1016/S0016-2361(01)00042-4
- D'Jesús, P., Boukis, N., Kraushaar-Czarnetzki, B., Dinjus, E., 2006a. Influence of Process Variables on Gasification of Corn Silage in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1622–1630. doi:10.1021/ie050367i
- D'Jesús, P., Boukis, N., Kraushaar-Czarnetzki, B., Dinjus, E., 2006b. Gasification of corn and clover grass in supercritical water. *Fuel* 85, 1032–1038. doi:10.1016/j.fuel.2005.10.022
- Darr, J.A., Poliakoff, M., 1999. *New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids.*
- De Lasa, H., Salaiques, E., Mazumder, J., Lucky, R., 2011. Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics. *Chem. Rev.* 111, 5404–33. doi:10.1021/cr200024w
- Demirbas, A., 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers. Manag.* 49, 2106–2116. doi:10.1016/j.enconman.2008.02.020
- Demirbas, A., 2008. Hydrogen Production from Carbonaceous Solid Wastes by Steam Reforming. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 30, 924–931. doi:10.1080/10826070601082658

- Demirbas, A., 2009a. Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials. *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 31, 1186–1193. doi:10.1080/15567030801952268
- Demirbas, A., 2009b. Thermochemical Conversion Processes, in: *Biofuels*. Springer London, pp. 261–304. doi:10.1007/978-1-84882-011-1_6
- Demirel, B., Yenigun, O., Onay, T.T., 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.* 40, 2583–2595. doi:10.1016/j.procbio.2004.12.015
- DiLeo, G.J., Savage, P.E., 2006. Catalysis during methanol gasification in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 39, 228–232. doi:10.1016/j.supflu.2006.01.004
- Elliott, D.C., 2008. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2, 254–265. doi:10.1002/bbb.74
- EPE-Empresa de Pesquisa Energética, 2014. Balanço Energético Nacional-2014:Ano base 2013. Relatório de síntese. Rio de Janeiro, RJ.
- Erkonak, H., Söğüt, O.Ö., Akgün, M., 2008. Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. *J. Supercrit. Fluids* 46, 142–148. doi:10.1016/j.supflu.2008.04.006
- Fang, Z., Minowa, T., Smith, R.L., Ogi, T., Koziński, J.A., 2004. Liquefaction and Gasification of Cellulose with Na₂CO₃ and Ni in Subcritical Water at 350 °C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2454–2463. doi:10.1021/ie034146t
- Fang, Z., Smith Jr, R.L., Inomata, H., Arai, K., 2000. Phase behavior and reaction of polyethylene in supercritical water at pressures up to 2.6 GPa and temperatures up to 670°C. *J. Supercrit. Fluids* 16, 207–216. doi:10.1016/s0896-8446(99)00035-2
- Fang, Z., Smith, R.L., Kozinski, J. a., Minowa, T., Arai, K., 2011. Reaction of d-glucose in water at high temperatures (410°C) and pressures (180MPa) for the production of dyes and nano-particles. *J. Supercrit. Fluids* 56, 41–47. doi:10.1016/j.supflu.2010.11.009
- Fujii, T., Hayashi, R., Kawasaki, S., Suzuki, A., Oshima, Y., 2011. Water density effects on methanol oxidation in supercritical water at high pressure up to 100MPa. *J. Supercrit. Fluids* 58, 142–149. doi:10.1016/j.supflu.2011.04.004
- Gadhe, J.B., Gupta, R.B., 2005a. Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Suppression of Methane Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4577–4585. doi:10.1021/ie049268f
- Gadhe, J.B., Gupta, R.B., 2005b. Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Suppression of Methane Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4577–4585. doi:10.1021/ie049268f

- Gao, L., Xiong, S., Wan, C., Wang, Z., 2013. An expedition through the last decade of heterocycle construction by using palladium, iron, copper, or iodine/tert-butyl hydroperoxide. *Synlett* 24, 1322–1339. doi:10.1055/s-0033-1338943
- García Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R., Nebot Sanz, E., Martínez de la Ossa, E.J., 2008. Supercritical water gasification of industrial organic wastes. *J. Supercrit. Fluids* 46, 329–334. doi:10.1016/j.supflu.2008.03.002
- García-Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R., Nebot Sanz, E., Martínez de la Ossa, E.J., 2008. Supercritical water gasification of industrial organic wastes. *J. Supercrit. Fluids* 46, 329–334. doi:10.1016/j.supflu.2008.03.002
- Glithero, N., Clark, C., Gorton, L., Schuhmann, W., Pasco, N., 2013. At-line measurement of lactose in dairy-processing plants. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 3791–9. doi:10.1007/s00216-012-6598-y
- Gong, W., Duan, X., 2010. Degradation of landfill leachate using transpiring-wall supercritical water oxidation (SCWO) reactor. *Waste Manag.* 30, 2103–7. doi:10.1016/j.wasman.2010.04.028
- González Sisi, M.I., 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Elsevier Science Limited, Great Britain.
- Goodwin, A.K., Rorrer, G.L., 2008. Conversion of Glucose to Hydrogen-Rich Gas by Supercritical Water in a Microchannel Reactor 4106–4114.
- Goto, M., Nada, T., Ogata, A., Kodama, A., Hirose, T., 1998. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses. *J. Supercrit. Fluids* 13, 277–282. doi:10.1016/S0896-8446(98)00062-X
- Guan, Q., Wei, C., Shi, H., Wu, C., Chai, X.-S., 2011. Partial oxidative gasification of phenol for hydrogen in supercritical water. *Appl. Energy* 88, 2612–2616. doi:10.1016/j.apenergy.2011.01.021
- GUO, L., LU, Y., ZHANG, X., JI, C., GUAN, Y., PEI, A., 2007. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study. *Catal. Today* 129, 275–286. doi:10.1016/j.cattod.2007.05.027
- Guo, S., Guo, L., Cao, C., Yin, J., Lu, Y., Zhang, X., 2012. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 5559–5568. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.135
- Hao, X.H., Guo, L.J., Mao, X., Zhang, X.M., Chen, X.J., 2003. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water 28, 55–64.

- Hayward, T.M., Svishchev, I.M., Makhija, R.C., 2003. Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: corrosion tests. *J. Supercrit. Fluids* 27, 275–281. doi:10.1016/S0896-8446(02)00264-4
- Helling, R.K., Tester, J.W., 1987. Oxidation Kinetics of Carbon Monoxide in Supercritical Water 417–423.
- Hendry, D., Venkitasamy, C., Wilkinson, N., Jacoby, W., 2011. Exploration of the effect of process variables on the production of high-value fuel gas from glucose via supercritical water gasification. *Bioresour. Technol.* 102, 3480–7. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.003
- Higman, C., Burgt, M. van der, 2008. Gasification, in: *The Thermodynamics of Gasification*. Gulf Professional Publishing, pp. 11–31.
- Hoffmann, M.M., Young, J.S., Fulton, J.L., 2000. Unusual dysprosium ceramic nano-fiber growth in a supercritical aqueous solution 35, 4177–4183.
- Imai, A., Onuma, K., Inamori, Y., Sudo, R., 1998. Effects of Pre-Ozonation in Refractory Leachate Treatment by the Biological Activated Carbon Fluidized Bed Process. *Environ. Technol.* 19, 213–221. doi:10.1080/09593331908616673
- Japas, M.L., Franck, E.U., 1985. High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 89, 1268–1275. doi:10.1002/bbpc.19850891206
- Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., 1997. Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1552–1558. doi:10.1021/ie960250h
- Kersten, S.R.A., Potic, B., Prins, W., Van Swaaij, W.P.M., 2006. Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4169–4177. doi:10.1021/ie0509490
- Kim, M., Sharma, S., Park, J., Kim, M., Choi, Y., Jeon, Y., Kwak, J.H., Kim, I.S., 2013. Pd-catalyzed oxidative acylation of 2-phenoxy pyridines with alcohols via C–H bond activation. *Tetrahedron* 69, 6552–6559. doi:10.1016/j.tet.2013.06.008
- Kıpçak, E., Akgün, M., 2012. Oxidative gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water: Effects on gasification yield and biofuel composition. *J. Supercrit. Fluids* 69, 57–63. doi:10.1016/j.supflu.2012.05.005
- Kırtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manag.* 52, 1778–1789. doi:10.1016/j.enconman.2010.11.010

- KONIECZNY, A., MONDAL, K., WILTOWSKI, T., DYDO, P., 2008. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 264–272. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.054
- Kritzer, P., 2004. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review 29, 1–29. doi:10.1016/S0896-8446(03)00031-7
- Kritzer, P., Boukis, N., Dinjus, E., 1999. Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes. *J. Supercrit. Fluids* 15, 205–227. doi:10.1016/S0896-8446(99)00009-1
- Kritzer, P., Dinjus, E., 2001. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chem. Eng. J.* 83, 207–214. doi:10.1016/S1385-8947(00)00255-2
- Kruse, A., 2010. Erratum: Supercritical water gasification. *Andrea Kruse. Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009; 2:415-437. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 4, 241–241. doi:10.1002/bbb.195
- Kruse, A., Gawlik, A., 2003. Biomass conversion in water at 330-410 degrees C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 267–279. doi:10.1021/ie0202773
- Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P., Schacht, M., 2000. Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4842–4848. doi:10.1021/ie0001570
- Larson, E.D., 2000. Expanding roles for modernized biomass energy. *Energy Sustain. Dev.* 4, 15–25. doi:10.1016/S0973-0826(08)60250-1
- Lee, I.-G., Kim, M.-S., Ihm, S.-K., 2002. Gasification of Glucose in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1182–1188. doi:10.1021/ie010066i
- Lu, K., 2010. The Future of Metals. *Science* (80-.). 328, 319–20. doi:10.1126/science.1185866
- M.Modell, 1989. Supercritical water oxidation. In: *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*.
- Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S., Prins, W., Vanswaaij, W., Vandebeld, B., Elliott, D., Neuenschwander, G., Kruse, a, 2005. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 29, 269–292. doi:10.1016/j.biombioe.2005.04.006
- Matsumura, Y., Sasaki, M., Okuda, K., Takami, S., Ohara, S., Umetsu, M., Adschiri, T., 2006. Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery. *Combust. Sci. Technol.* 178, 509–536. doi:10.1080/00102200500290815

- May, A., Salvadó, J., Torras, C., Montané, D., 2010. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chem. Eng. J.* 160, 751–759. doi:10.1016/j.cej.2010.04.005
- Minowa, T., Fang, Z., 1998. Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperatures. *J. Chem. Eng. Japan* 31, 488–491.
- MOMIRLAN, M., VEZIROGLU, T., 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 795–802. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.10.011
- Muangrat, R., Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2010. Reaction products from the subcritical water gasification of food wastes and glucose with NaOH and H₂O₂. *Bioresour. Technol.* 101, 6812–21. doi:10.1016/j.biortech.2010.03.114
- Murari, C.S., Moraes, D.C., Bueno, G.F., Del Bianchi, V.L., 2013. Evaluation of the Redução in pollution of dairy products from whey fermentation in ethanol by yeast *Kluyveromyces marxianus* 229. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes* 68, 42–50.
- Osada, M., Sato, O., Watanabe, M., Arai, K., Shirai, M., 2006. Water Density Effect on Lignin Gasification over Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water. *Energy & Fuels* 20, 930–935. doi:10.1021/ef050398q
- Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K., 2004. Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water. *Energy & Fuels* 18, 327–333. doi:10.1021/ef034026y
- Osada, M., Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Shirai, M., 2012. Gasification of Sugarcane Bagasse over Supported Ruthenium Catalysts in Supercritical Water. *Energy & Fuels* 26, 3179–3186. doi:10.1021/ef300460c
- Park, T.-J., Lim, J.S., Lee, Y.-W., Kim, S.-H., 2003. Catalytic supercritical water oxidation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process. *J. Supercrit. Fluids* 26, 201–213. doi:10.1016/S0896-8446(02)00161-4
- Peterson, A. a., Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal, J. M.J., Tester, J.W., 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.* 1, 32. doi:10.1039/b810100k
- Pieraggi, B., MacDougall, B., Rapp, R. a., 2005. The role of the metal/oxide interface in the growth of passive films in aqueous environments. *Corros. Sci.* 47, 247–256. doi:10.1016/j.corsci.2004.03.004
- R.Shaw, T.Brill, A.Clifford, C.Eckert, E.F., 1991. Supercritical water: a medium for chemistry. *Chem. Eng. News* 69, 26–39.

- Rabenau, V.A., 1985. Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie. *System* 9, 1017–1032. doi:10.1002/ange.19850971205
- Resende, F.L.P., Savage, P.E., 2009. Expanded and Updated Results for Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin in Metal-Free Reactors. *Energy & Fuels* 23, 6213–6221. doi:10.1021/ef9007278
- Resende, F.L.P., Savage, P.E., 2010. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin. *AIChE J.* 56, 2412–2420. doi:10.1002/aic.12165
- RESINI, C., ARRIGHI, L., DELGADO, M.C., VARGAS, A.M., ALEMANY, L., RIANI, P., BERARDINELLI, S., MARAZZA, R., BUSCA, G., 2006. Production of hydrogen by steam reforming of C3 organics over Pd–Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 13–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.014
- Rönnlund, I., Myréen, L., Lundqvist, K., Ahlbeck, J., Westerlund, T., 2011. Waste to energy by industrially integrated supercritical water gasification – Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry. *Energy* 36, 2151–2163. doi:10.1016/j.energy.2010.03.027
- Sánchez-Oneto, J., Mancini, F., Portela, J.R., Nebot, E., Cansell, F., Martínez de la Ossa, E.J., 2008. Kinetic model for oxygen concentration dependence in the supercritical water oxidation of an industrial wastewater. *Chem. Eng. J.* 144, 361–367. doi:10.1016/j.cej.2008.01.041
- Santos, F.A., Queiróz, J.H. De, Colodette, J.L., Fernandes, S.A., Guimarães, V.M., 2012. *Revisão* 35, 1004–1010.
- Saraiva, C.B., Mendonça, R.C.S., Santos, A.L., Pereira, D.A., 2009. Water consumption and effluent generation in a small dairy industry. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes* 64, 10–18.
- Sarkar, B., Chakrabarti, P.P., Vijaykumar, A., Kale, V., 2006. Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse. *Desalination* 195, 141–152. doi:10.1016/j.desal.2005.11.015
- Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., Arai, K., 1998. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 13, 261–268. doi:10.1016/S0896-8446(98)00060-6
- Sato, T., Osada, M., Watanabe, M., Shirai, M., Arai, K., 2003. Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 4277–4282. doi:10.1021/ie030261s
- Savage, P.E., 1999. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chem. Rev.* 99, 603–622.
- Savage, P.E., Yu, J., Stylski, N., Brock, E.E., 1998. Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water 12, 141–153.

- Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E., Schacht, M., 2000. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. *J. Supercrit. Fluids* 17, 145–153. doi:10.1016/S0896-8446(99)00051-0
- Seward, T.M., Franck, E.U., 1981. The system hydrogen - water up to 440°C and 2500 bar pressure. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 85, 2–7. doi:10.1002/bbpc.19810850103
- Shin, Y.H., Lee, H., Lee, Y.-H., Kim, J., Kim, J.-D., Lee, Y.-W., 2009a. Synergetic effect of copper-plating wastewater as a catalyst for the destruction of acrylonitrile wastewater in supercritical water oxidation. *J. Hazard. Mater.* 167, 824–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.062
- Shin, Y.H., Shin, N.C., Veriansyah, B., Kim, J., Lee, Y.-W., 2009b. Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant. *J. Hazard. Mater.* 163, 1142–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.069
- Silva, A.C., Dezotti, M., Sant'Anna, G.L., 2004. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55, 207–14. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.013
- Slnag, A., Andrea, K., Jens, R., 2004. 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. *Ind. Eng. Chem. Res. Eng. Chem.* 502–508.
- Sinağ, A., Gülbay, S., Uskan, B., Canel, M., 2010. Biomass decomposition in near critical water. *Energy Convers. Manag.* 51, 612–620. doi:10.1016/j.enconman.2009.11.009
- Sinağ, A., Kruse, A., Schwarzkopf, V., 2003. Key Compounds of the Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3516–3521. doi:10.1021/ie030079r
- Smith, D.W., Wang, F., 2003. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment — a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, 413–427. doi:10.1139/s03-058
- Söğüt, O.Ö., Kıpçak, E., Akgün, M., 2011. Treatment of whey wastewater by supercritical water oxidation. *Water Sci. Technol.* 63, 908–16. doi:10.2166/wst.2011.269
- Souza, J., Souza, C.F.V., 2013. Development, physicochemical parameters and sensory evaluation of dairy dessert prepared with whey cheese and gums. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes* 68, 16–25.
- Stepovik, L.P., Potkina, a. Y., 2013. Oxidation of alkylarene C-H Bonds by tert-butyl hydroperoxide in the presence of cobalt, chromium, and vanadium acetylacetonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 83, 1047–1059. doi:10.1134/S1070363213060078

- Susanti, R.F., Dianningrum, L.W., Yum, T., Kim, Y., Lee, B.G., Kim, J., 2012. High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 11677–11690. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.05.087
- Susanti, R.F., Nugroho, A., Lee, J., Kim, Y., Kim, J., 2011. Noncatalytic gasification of isooctane in supercritical water: A Strategy for high-yield hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 3895–3906. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.095
- Susanti, R.F., Veriansyah, B., Kim, J.-D., Kim, J., Lee, Y.-W., 2010. Continuous supercritical water gasification of isooctane: A promising reactor design. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 1957–1970. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.157
- Tang, Q., Lin, S., Cheng, Y., Liu, S., Xiong, J.-R., 2013. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of bunker-C oil using tert-butyl hydroperoxide. *Ultrason. Sonochem.* 20, 1168–75. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.02.002
- Taylor, J., 2003. Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *Int. J. Hydrogen Energy* 28, 1171–1178. doi:10.1016/S0360-3199(02)00291-4
- Tester, J.W., Cline, J.A., 1999. Hydrolysis and Oxidation in Subcritical and Supercritical Water: Connecting Process Engineering Science to Molecular Interactions. *Corrosion* 55, 1088–1100. doi:10.5006/1.3283946
- Therdthianwong, S., Srisiriwat, N., Therdthianwong, A., Croiset, E., 2011a. Hydrogen production from bioethanol reforming in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 57, 58–65. doi:10.1016/j.supflu.2011.02.005
- Therdthianwong, S., Srisiriwat, N., Therdthianwong, A., Croiset, E., 2011b. Reforming of bioethanol over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts in supercritical water for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 2877–2886. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.11.108
- Thomason, T.B., Modell, M., 1984. Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes. *Hazard. Waste* 1, 453–467. doi:10.1089/hzw.1984.1.453
- Van Bennekom, J.G., Venderbosch, R.H., Assink, D., Heeres, H.J., 2011. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 58, 99–113. doi:10.1016/j.supflu.2011.05.005
- Venkata Mohan, S., Vijaya Bhaskar, Y., Sarma, P.N., 2007. Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia. *Water Res.* 41, 2652–64. doi:10.1016/j.watres.2007.02.015
- Vera Pérez, I., Rogak, S., Branion, R., 2004. Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol. *J. Supercrit. Fluids* 30, 71–87. doi:10.1016/S0896-8446(03)00166-9

- VERIANSYAH, B., KIM, J.-D., 2007. RETRACTED: Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review. *J. Environ. Sci.* 19, 513–522. doi:10.1016/S1001-0742(07)60086-2
- Veriansyah, B., Kim, J.-D., Lee, J.-C., 2007. Destruction of chemical agent simulants in a supercritical water oxidation bench-scale reactor. *J. Hazard. Mater.* 147, 8–14. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.040
- Veriansyah, B., Song, E.-S., Kim, J.-D., 2011. Destruction of methylphosphonic acid in a supercritical water oxidation bench-scale double wall reactor. *J. Environ. Sci.* 23, 545–552. doi:10.1016/S1001-0742(10)60446-9
- Veziroglu, T., 1975. *Hydrogen Energy*. Springer US, Boston, MA. doi:10.1007/978-1-4684-2607-6
- Voll, F. a. P., Rossi, C.C.R.S., Silva, C., Guirardello, R., Souza, R.O.M. a., Cabral, V.F., Cardozo-Filho, L., 2009. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 9737–9744. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.017
- Vourch, M., Balannec, B., Chaufer, B., Dorange, G., 2005. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. *Desalination* 172, 245–256. doi:10.1016/j.desal.2004.07.038
- Vourch, M., Balannec, B., Chaufer, B., Dorange, G., 2008. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination* 219, 190–202. doi:10.1016/j.desal.2007.05.013
- Waldner, M.H., 2005. Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification 4543–4551.
- Wang, S., Guo, Y., Chen, C., Zhang, J., Gong, Y., Wang, Y., 2011. Supercritical water oxidation of landfill leachate. *Waste Manag.* 31, 2027–35. doi:10.1016/j.wasman.2011.05.006
- Watanabe, M., Inomata, H., Arai, K., 2002. Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water. *Biomass and Bioenergy* 22, 405–410. doi:10.1016/S0961-9534(02)00017-X
- Watanabe, M., Inomata, H., Osada, M., Sato, T., Adschiri, T., 2003. Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water. *Fuel* 82, 545–552.
- Watanabe, M., Inomata, H., Osada, M., Sato, T., Adschiri, T., Arai, K., 2003. Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water. *Fuel* 82, 545–552. doi:10.1016/S0016-2361(02)00320-4

- Withag, J.A.M., Smeets, J.R., Bramer, E.A., Brem, G., 2012. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water – A thermodynamic analysis. *J. Supercrit. Fluids* 61, 157–166. doi:10.1016/j.supflu.2011.10.012
- Xu, D., Wang, S., Hu, X., Chen, C., Zhang, Q., Gong, Y., 2009. Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 5357–5364. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.08.055
- Xu, D., Wang, S., Tang, X., Gong, Y., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, J., 2012. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 288–297. doi:10.1016/j.cherd.2011.06.013
- XU, D.H., Swang, S.Z., Zhang, Q.M., LI, Y., L.Wang, 2007. Current research situation of biomass gasification in supercritical water technology for hydrogen production. *Mod. Chem. Ind.* 27 (Suppl.), 88–92.
- Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, M.J., 1996. Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water †. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2522–2530. doi:10.1021/ie950672b
- Yamamoto, Y., Brady, M.P., Lu, Z.P., Maziasz, P.J., Liu, C.T., Pint, B.A., More, K.L., Meyer, H.M., Payzant, E.A., 2007. Creep-resistant, Al₂O₃-forming austenitic stainless steels. *Science* (80-.). 316, 433–436.
- Yan, B., Wei, C., Hu, C., Xie, C., Wu, J., 2007. Hydrogen generation from polyvinyl alcohol-contaminated wastewater by a process of supercritical water gasification. *J. Environ. Sci. (China)* 19, 1424–9.
- Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M., Yüksel, M., 2008. Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 4520–4526. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.06.024
- Yolcular, S., 2009. Hydrogen Production for Energy Use in European Union Countries and Turkey. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 31, 1329–1337. doi:10.1080/15567030802089615
- Yoshida, Y., 2003. Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies—position of supercritical water gasification in biomass technologies. *Biomass and Bioenergy* 25, 257–272. doi:10.1016/S0961-9534(03)00016-3
- Youssef, E. a., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G., Charpentier, P., 2010. Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 11756–11767. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.097
- Yu, D., Aihara, M., Antal, M.J., 1993. Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water? 574–577.

- Zheng, Q.X., Li, B., Xue, M., Zhang, H.D., Zhan, Y.J., Pang, W.S., Tao, X.T., Jiang, M.H., 2008. Synthesis of YVO₄ and rare earth-doped YVO₄ ultra-fine particles in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 46, 123–128. doi:10.1016/j.supflu.2008.04.014
- Zou, D., Chi, Y., Fu, C., Dong, J., Wang, F., Ni, M., 2013. Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H₂O₂ as oxidant. *J. Hazard. Mater.* 248-249, 177–84. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.005