

Gaseificação da biomassa em água supercrítica como tecnologia de produção de hidrogênio

Gasification biomass in supercritical water as hydrogen production technology

Gasificación de biomasa en agua supercrítica como tecnología de producción de hidrogeno

Received: 06/02/2022 | Reviewed: 06/21/2022 | Accept: 07/02/2022 | Published: 07/11/2022

Thiago Vinicius Barros

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5347-6059>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
E-mail: thiago1390@gmail.com

Guilherme de Souza Lopes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7331-8173>
Universidade Estadual Paulista, Brasil
E-mail: guilherme.s.lopes@unesp.br

Renivaldo José dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0079-6876>
Universidade Estadual Paulista, Brasil
E-mail: renivaldo.santos@unesp.br

Marcela Prado Silva Parizi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4159-8016>
Universidade Estadual Paulista, Brasil
E-mail: marcela.prado@unesp.br

Lucio Cardozo-Filho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1764-9979>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
E-mail: lucio.cardozo@gmail.com

Leandro Ferreira-Pinto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0656-9471>
Universidade Estadual Paulista, Brasil
E-mail: leandro.f.pinto@unesp.br

Resumo

O interesse em utilizar a biomassa para produção de energia tem crescido consideravelmente. Além do reaproveitamento de resíduos de indústrias agrícolas e alimentícias a energia da biomassa evita o aumento de dióxido de carbono na atmosfera. A biomassa residual pode ser utilizada de diversas maneiras com o objetivo de gerar energia. Uma delas, e talvez a mais eficiente, é a produção de hidrogênio. O estudo da produção de hidrogênio por fontes alternativas cresceu nos últimos anos em função da necessidade da utilização de fontes renováveis e do desenvolvimento tecnológico de células a combustível. Dentre várias alternativas, a gaseificação em água supercrítica tem a vantagem de não ser específica para determinado resíduo (agrícolas ou de efluentes de processos diversos). Durante a gaseificação em água supercrítica, ou seja, em temperaturas e pressões maiores ou iguais a 374 °C e 22.1 MPa, respectivamente, são produzidos em grande parte hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). No entanto, por atingir temperaturas e pressões elevadas, os materiais para construção e manutenção da planta de produção merecem atenção especial e o alto custo operacional torna-se o maior obstáculo para o desenvolvimento desta tecnologia. Contudo, verifica-se que, além de grande eficiência energética, a utilização de hidrogênio em células a combustível gera apenas água como subproduto, tornando, portanto, a substituição de processos que utilizam combustíveis fósseis por processos que utilizem fontes alternativas, conveniente e oportuna. A tecnologia de geração de hidrogênio em água supercrítica atende a esse anseio e novos estudos vêm sendo realizados para torná-la mais viável.

Palavras-chave: Água; Supercrítico; Hidrogênio; Biomassa; Gaseificação.

Abstract

In recent decades, the interest in using biomass for energy production has grown considerably. Besides recycling waste from agriculture and food, for example, bagasse from sugar cane, biomass energy avoids the increase of carbon dioxide in the atmosphere. The residual biomass can be used in various ways to generate energy. One and perhaps the most effective is the production of hydrogen. The study of hydrogen production from alternative sources has grown in recent years due to the need to use renewable sources and the technological development of fuel cells. Among several alternatives, gasification in supercritical water cannot be specific for a particular residue (or agricultural effluents in various processes). During gasification in supercritical water, or at temperatures and pressures greater than or equal to 374 °C and 22.1 MPa, respectively, are produced in much hydrogen (H₂) and carbon dioxide (CO₂). However, too

high pressures and temperatures, the materials for construction and maintenance of the production plant deserve special attention, and high operating cost becomes the greatest obstacle to developing this technology. However, in addition to excellent efficiency, hydrogen in a fuel cell generates only water as a by-product, therefore replacing processes using fossil fuels with alternative processes that use a convenient and timely manner. The hydrogen generation technology in supercritical water meets this yearning, and new studies are being conducted to make it more viable.

Keywords: Water; Supercritical; Hydrogen; Biomass; Gasification.

Resumen

El interés por utilizar biomasa para la producción de energía ha crecido considerablemente. Además de la reutilización de residuos de industrias agrícolas y alimentarias, la energía de la biomasa evita el aumento de dióxido de carbono en la atmósfera. La biomasa residual se puede utilizar de varias maneras para generar energía. Uno de ellos, y quizás el más eficiente, es la producción de hidrógeno. El estudio de la producción de hidrógeno por fuentes alternativas ha crecido en los últimos años debido a la necesidad de utilizar fuentes renovables y al desarrollo tecnológico de las pilas de combustible. Entre varias alternativas, la gasificación en agua supercrítica tiene la ventaja de no ser específica para un determinado residuo (agrícola o efluente de diferentes procesos). Durante la gasificación en agua supercrítica, es decir, a temperaturas y presiones superiores o iguales a 374 °C y 22,1 MPa, respectivamente, se produce en gran medida hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂). Sin embargo, por alcanzar altas temperaturas y presiones, los materiales para la construcción y mantenimiento de la planta de producción merecen especial atención y el alto costo de operación se convierte en el mayor obstáculo para el desarrollo de esta tecnología. Sin embargo, parece que, además de una gran eficiencia energética, el uso de hidrógeno en las celdas de combustible genera solo agua como subproducto, por lo que la sustitución de procesos que utilizan combustibles fósiles por procesos que utilizan fuentes alternativas es conveniente y oportuna. La tecnología de generación de hidrógeno en agua supercrítica responde a este deseo y se están realizando nuevos estudios para hacerla más viable.

Palabras clave: Agua; Supercrítico; Hidrógeno; biomasa; Gasificación.

1. Introdução

Em termos energéticos, biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal e vegetal, que pode ser utilizada para obtenção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, biomassa vegetal é uma forma indireta de energia solar, sendo convertida em energia química através da fotossíntese, base da maioria dos processos biológicos existentes. Os constituintes da biomassa podem ser agrupados em duas classes principais: materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) e materiais orgânicos de baixa estabilidade, tais como lipídeos, proteínas, polissacarídeos simples, amido, hidrocarbonetos, dentre outros (Demirbas, 2009a, 2009b; Heikkinen et al., 2004).

A biomassa pode ser classificada da seguinte forma:

- i) Madeira e derivados;
- ii) Resíduos agrícolas (colheitas, produção de alimentos e animais);
- iii) Plantas aquáticas;
- iv) Resíduos sólidos municipais e industriais.

Devido à sua origem orgânica, alguns combustíveis são denominados biomassas, embora não sejam constituídos estritamente por componentes naturais, a exemplo de resíduos industriais, de papel, resíduos sólidos municipais, resíduos da produção de alimentos, lodos resultantes do tratamento de efluentes municipais e industriais (Ferreira-Pinto et al., 2017; Scandelai et al., 2020). No Brasil, o uso de bagaço de cana já é uma realidade há alguns anos na geração de energia elétrica em usinas de açúcar e álcool. Em muitas usinas há um excedente de energia elétrica gerada, que é vendida à concessionária de energia elétrica da região (Trombeta & Caixeta Filho, 2017).

A queima direta da biomassa ainda é bastante utilizada, sendo empregada desde o preparo de alimentos até em caldeiras de pequeno porte para fornecimento de calor para processo ou em caldeiras de grande porte para geração de eletricidade (Resende & Savage, 2009).

Muitos fatores têm contribuído de forma combinada para o crescente interesse da biomassa como fonte de energia, dentre eles encontram-se as questões ambientais associadas ao aquecimento global, o crescente aumento dos preços de petróleo e da demanda de eletricidade, as mudanças no setor elétrico e a disponibilidade de matéria prima, principalmente resultante da indústria da cana de açúcar e de papel e celulose (particularmente no que se refere às fontes no Brasil) (Antal et al., 2000). 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 energético (Ferreira-Pinto et al., 2015, 2017).

Dentre os métodos de produção de hidrogênio baseada em biomassa destacam-se:

- i) Pirólise,
- ii) Gaseificação convencional - leito fixo e leito fluidizado.
- iii) Gaseificação conhecida como supercritical water conditions gasification - SWCG

A pesquisa sobre a utilização de água supercrítica para gaseificação de biomassa vem aumentando para suprir a demanda de energia limpa.

Uma proporção considerável da biomassa disponível para aproveitamento energético exibe um elevado teor de água (até 95%) (Kruse & Gawlik, 2003). Para os processos clássicos de gaseificação ou liquefação, esta biomassa deve ser submetida primeiramente a uma secagem (Brunner, 2009). Para evitar grandes despesas de secagem, a biomassa pode ser convertida diretamente através da pressurização e trabalhando em meio aquoso supercrítico (García-Jarana et al., 2008; Yan et al., 2007; Youssef et al., 2010). Uma aplicação de particular interesse é a gaseificação em água supercrítica da biomassa, onde H_2 e CO_2 são produzidos ao invés de gás de síntese com um elevado teor de CO, além de pequenas quantidades de metano (CH_4) (Brunner, 2009). Desta forma, não é necessária a etapa clássica de geração de H_2 que é a conversão de CO com água em H_2 e CO_2 . A crescente participação de células a combustível para geração de energia, faz com que aumente o interesse pela produção de hidrogênio.

Neste trabalho é apresentada uma breve revisão sobre a produção de hidrogênio em meio supercrítico a partir de biomassa residual de processos industriais diversos.

2. Metodologia

O presente estudo apresenta uma revisão de literatura relacionada a pesquisas científicas sobre a tecnologia de produção de hidrogênio a partir da gaseificação de biomassa em água supercrítica. A pesquisa teve como critério a análise de alguns trabalhos científicos que abordaram o tema de gaseificação em água supercrítica publicados em periódicos revisados por pares, encontrados em plataformas de periodicos científicos internacionais e nacionais, como: Periódicos Capes, Scopus, SciELO, Google Scholar, entre outros, escritos em inglês ou português. Também foram considerados resultados de dissertações e teses, encontrados no Google Acadêmico e no catálogo de dissertações e teses do governo brasileiro (<https://catalogodeteses.capes.gov.br/catalogo-teses/#!/>).

3. Revisão de Literatura

3.1 Propriedades físicas e químicas dos fluidos supercríticos

Um fluido supercrítico pode ser definido como um gás “muito denso” ou a forma da substância na qual o estado líquido e gasoso é indistinguível. O ponto crítico de um fluido é caracterizado pelo término da coexistência de suas fases no

estado líquido e vapor, sendo definido por uma temperatura crítica (T_c) e uma pressão crítica (P_c), acima das quais a substância não se comporta como um gás ou como um líquido, mas possui propriedades de ambos (Huang & Radosz, 1990).

A temperatura crítica de um fluido é a temperatura acima da qual o fluido não pode mais ser liquefeito, independentemente do quanto se eleve a pressão. Nesse estado ocorre a formação de uma névoa densa, na qual as fases líquidas e gasosas não podem ser distinguidas. Esta fase possui características intermediárias entre líquido e gás: alta permeabilidade como a dos gases, densidade e poder de solvatação dos líquidos (Brunner, 2009; Ferreira-Pinto et al., 2019; McHugh & Krukonis, 2013).

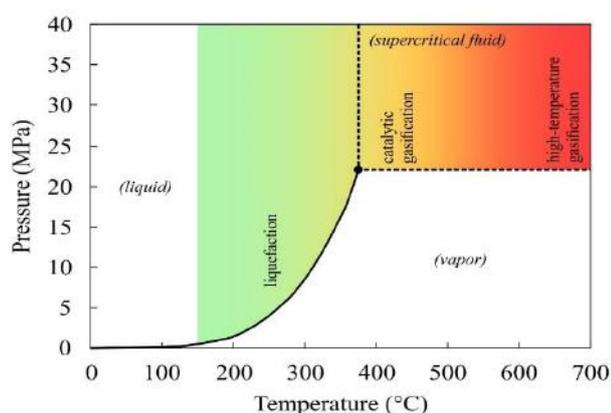
Fluidos supercríticos são de fundamental importância na geologia e mineralogia, química, indústria de petróleo e gás e para técnicas de separação, especialmente em extrações, além das novas técnicas de tratamento de resíduos e produção de hidrogênio (Ferreira-Pinto et al., 2015; Nikolai et al., 2019).

Uma aplicação com fluido supercrítico pode ser realizada, por exemplo, com água supercrítica. A aplicação da água pode ser utilizada para produção de hidrogênio, em particular, a gaseificação em água supercrítica da biomassa, onde H_2 e CO_2 são produzidos (Brunner, 2009).

3.2 Água Supercrítica

A água, o solvente mais importante na natureza, tem propriedades surpreendentes com o meio de reação em seu estado supercrítico (Fang et al., 2000). Quando a temperatura e pressão da água atinge o seu ponto crítico ($T_c \geq 374$ °C, $P_c \geq 22.1$ MPa) um novo estado supercrítico pode ser encontrado (Guo et al., 2012; Peterson et al., 2008), Figura 1. Características físico-químicas tais como: densidade, constante dielétrica, viscosidade de água e produção de íons, sob condição supercrítica, são muito diferentes de qualquer estado extremo da fase gasosa ou fase líquida. A partir deste ponto de vista, a água pode ser vista como um gás denso. Assim, a água é um meio supercrítico com propriedades de transporte e possui excelente solvatação para a maioria dos gases (Ferreira-Pinto et al., 2015; Japas & Franck, 1985; Seward & Franck, 1981) e compostos (Kritzer, 2004).

Figura 1. Diagrama pressão/temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso.



Fonte: Peterson et al. (2008).

3.3 Aplicações da água supercrítica

A gaseificação da 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) a partir da biomassa

(Brunner, 2009). 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 1.

Tabela 1. Aplicações da água supercrítica.

Aplicação	Propriedades exploradas	Referências
Reações químicas	Solvência de orgânicos	(Ferreira-Pinto et al., 2017; Savage, 1999; Schmieder et al., 2000; Steeper, Rice, Kennedy, & Aiken, 1996)
Síntese hidrotérmica	Solubilidade	(Rabenau, 1985)
Oxidação de resíduos	Solvência de orgânicos, oxigênio.	(Erkonak, Söğüt, & Akgün, 2008; Ferreira-Pinto et al., 2017; Shin et al., 2009; Veriansyah, Kim, & Lee, 2007)
Oxidação	Mecanismo e cinética de reação; densidade.	(Fujii, Hayashi, Kawasaki, Suzuki, & Oshima, 2011; Steeper et al., 1996; van Bennekom, Venderbosch, Assink, & Heeres, 2011; Vera Pérez, Rogak, & Branion, 2004)
Redução de radioatividade de resíduos	Solvência de orgânicos e oxigênio; solubilidade.	(Savage, 1999)
Conversão de biomassa	Solvência de orgânicos; hidrogênio.	(Ferreira-Pinto et al., 2015; Minowa & Fang, 1998; Sasaki et al., 1998; Schmieder et al., 2000; Xu, Matsumura, Stenberg, & Antal, 1996)
Degradação da lignina	Solubilidade de monômeros	(Gosselink et al., 2012)
Degradação	Cinética e mecanismo	(Chang & Liu, 2007)
Sínteses de nano-partículas	Solubilidade de sais	(Antal et al., 2000; Darr & Poliakoff, 1999; Scandelai et al., 2018)
Corrosão	Degradação de equipamentos	(Kritzer, 2004)
Gaseificação	Hidrogênio	(Ferreira-Pinto et al., 2015; García Jarana, Sánchez-Oneto, Portela, Nebot Sanz, & Martínez de la Ossa, 2008; Yan et al., 2007; Youssef et al., 2010)

Fonte: Autores.

3.4 Gaseificação da biomassa

Em termos gerais, a gaseificação de biomassa consiste em uma tecnologia de conversão térmica, onde combustíveis sólidos são convertidos em gases combustíveis na presença de quantidades limitadas de oxigênio, ar, vapor de água ou uma combinação desses (agentes oxidantes) (Ferreira-Pinto et al., 2015, 2017).

São quatro as reações típicas que ocorrem dentro do reator: secagem da biomassa (operação física), pirólise (desvolatilização), combustão (oxidação) e redução (gaseificação, propriamente dita). Embora existam zonas onde mais de uma reação ocorra, pode-se dizer que, dentro do reator, existem regiões bem definidas para cada uma dessas reações (Yaman, 2004). A gaseificação é um processo complexo (Reed, 1985). Todo gaseificador tem uma etapa de pirólise precedendo a etapa de gaseificação. Durante a secagem e a pirólise da biomassa, ocorre a evaporação da água, a decomposição dos carboidratos em gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂) e, também, a produção de carvão, alcatrão e ácidos leves, Equação 1.

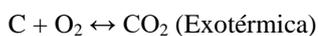


A zona de oxidação fica estabelecida pela entrada de oxigênio no reator. O oxigênio queima o carbono através da liberação de energia térmica (reação exotérmica), que fornece calor às demais etapas do processo e produz principalmente CO₂ e H₂O. A gaseificação em si ocorre com a redução dos componentes gasosos, provindos de etapas anteriores por fortes reações endotérmicas. Os gases aquecidos chegam à zona de redução, onde, com restrição de oxigênio, ocorre a formação dos componentes do gás combustível (CO, H₂, e outros) produzido pela gaseificação (Reed, 1985). Durante os processos de

gaseificação, ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução, envolvendo fase sólida e gasosa (Reed, 1985):

- Reações heterogêneas gás-sólido.

Oxidação do carbono



Reações de Boudouard



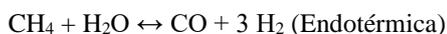
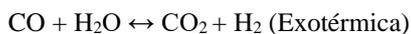
Reação de gás-d'água (Reação de hidrólise)



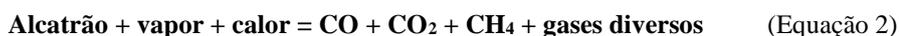
Formação de metano (Hidrogaseificação)



- Reações homogêneas (fase gasosa)



Observando as equações heterogêneas, verifica-se que o teor de carbono residual diminui com a temperatura, devido à conversão do carbono em gases combustíveis, exceto CO_2 . O vapor d'água, não excessivo, provindo da umidade da biomassa, aumenta o conteúdo de hidrogênio e óxido de carbono no gás obtido, conforme as reações homogêneas e de água-gás. Além dessas reações, destaca-se o craqueamento do alcatrão, processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão, com a obtenção de CO , CO_2 , CH_4 e outros gases como produtos, Equação 2.



3.5 Gaseificação da biomassa em água supercrítica

A água supercrítica é completamente miscível em O_2 . Por esta razão, tem sido empregada para oxidação de compostos orgânicos (oxidação com água supercrítica). Em condições homogêneas a oxidação com água supercrítica elimina as dificuldades relativas à velocidade de transferência de massa, levando o processo a alta eficiência de destruição de matéria com baixos tempos de residência (Matsumura et al., 2006). Além disso, pelo processo ocorrer de maneira totalmente contida, não há emissões de vapor ou lançamentos de produtos de combustão incompleta (Peterson et al., 2008). Essa capacidade de degradar compostos orgânicos de forma limpa e eficiente tem levado à ideia de gaseificação de água supercrítica (gaseificação em água supercrítica), também chamada de gaseificação hidrotérmica.

A gaseificação hidrotérmica surgiu em 1985 com o trabalho de Modell (Waldner & Vogel, 2005). Modell indica que a liquefação e a gaseificação hidrotérmica são tecnicamente viáveis (Andrea Kruse, 2010). Desde então, muitos trabalhos de conversão térmica têm sido realizados (Fang et al., 2004).

Na gaseificação, a biomassa com elevado teor de água pode ser utilizada na conversão de hidrogênio, naturalmente. Na verdade, uma grande quantidade de água é necessária para o processo, pois a água atua como solvente. Além disso, a água supercrítica eleva os níveis de rendimento do hidrogênio (Kruse, 2010).

A presença de água conduz a reação de hidrólise e degradam 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 indicam uma alta solubilidade em água supercrítica. Essa alta solubilidade é devida aos processos de isomeração, desidratação, fragmentação e condensação de reações homogêneas, além da formação de gases e alcatrão (Antal et al., 2000; Kruse & Gawlik, 2003).

Os meios homogêneos inibem a formação de carvão e aumentam a reatividade. A formação de alcatrão (formado principalmente por furfural e fenóis) (Kruse & Gawlik, 2003) é o principal obstáculo para completar a gaseificação da biomassa. O aumento da temperatura (acima dos 700 °C) e a utilização de catalisadores podem ser utilizadas para diminuição desse obstáculo. A água no processo de gaseificação não é apenas um solvente, mas também um reagente que fornece os átomos de H para formar H₂ (Antal et al., 2000; Watanabe et al., 2002).

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. A gaseificação em água supercrítica é o processo mais eficiente quando o teor de umidade da biomassa é acima dos 40% (Yoshida, 2003).

Outro fator de grande relevância, quando comparados aos métodos convencionais, é a possibilidade de evitar a mudança de fase de vapor durante o processo de aquecimento. Evitando assim, grandes perdas de energia (Boukis, Diem, Habicht, & Dinjus, 2003). Além disso, o calor pode ser recuperado a partir da reação do efluente a temperaturas de até 600 °C (Matsumura et al., 2005, 2006; Yoshida, 2003). A eficiência do permutador de calor tem grande influência sobre a eficiência energética global (Darr & Poliakoff, 1999). A alta eficiência de recuperação de calor e rápido aquecimento da alimentação, para evitar a formação de carvão e alcatrão, devem ser considerados (Matsumura et al., 2006).

A água nos processos de gaseificação também pode ser utilizada em condições subcríticas (temperatura e pressão ligeiramente abaixo do ponto crítico) para degradar a biomassa. No entanto, nas condições subcríticas se faz necessário a utilização de catalisadores (Brunner, 2009).

3.6 Mecanismo de reação da gaseificação em água supercrítica

Estudos sobre a gaseificação em água supercrítica de biomassa têm se intensificado nos últimos anos e novas descobertas relevantes sobre os mecanismos e cinética de gaseificação para os componentes de biomassa são publicados. A razão para isto surge devido à estrutura química complexa de materiais lignocelulósicos, que dificulta a gaseificação, impondo um desafio a ser superado (Kruse & Gawlik, 2003).

Por esta razão, a abordagem mais comum que tem sido empregada é a utilização de compostos mais simples, “modelos”, que podem fornecer informações sobre aspectos fundamentais da gaseificação, principalmente, metanol (Boukis et al., 2003; Taylor, 2003; Xu et al., 1996), etanol (Arita et al., 2003), glicose (Holgate et al., 1995; Kabyemela et al., 1997; Lee, Kim, & Ihm, 2002; Yu et al., 1993). As investigações fundamentais realizadas com esses compostos “modelos” indicam algumas características e tendências da gaseificação em água supercrítica. Na decomposição de resíduos orgânicos em fase homogênea, acredita-se que os compostos menores dos “modelos” (por exemplo, metanol e etanol), se formados, seguem mecanismos de catálise heterogênea na superfície do reator (Resende & Savage, 2009, 2010).

Apesar da importância de uma lei de velocidade e parâmetros cinéticos globais para a concepção de reatores, da estimativa de distribuição de produtos e eficiência energética, poucos resultados foram publicados acerca da cinética de

SCWG. Modelos cinéticos foram propostos para a glicose (Kabyemela et al., 1997; Lee et al., 2002) e celulose (Yukihiko Matsumura, 2002; Schwald & Bobleter, 1989). Estes modelos se concentram apenas na conversão da matéria-prima, sem análise das reações químicas que conduzem à formação de espécies gasosas.

O modelo de reação mais simples para o estudo com a gaseificação em água supercrítica é o metanol, um líquido miscível com água. A gaseificação do metanol é realizada em sistemas contínuos resultando em uma corrente rica em H₂ e baixas concentrações de CO e CO₂ (Xu et al., 1996). É possível atingir conversões de metanol em até 99% sem adição de um catalisador. Fuligem e a formação de alcatrão são geralmente insignificantes (Boukis et al., 2003).

O seguinte esquema de reações é assumido como:

- (1) $\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$
- (2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- (3) $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

O rendimento do H₂ está relacionado com o tempo de residência do metanol no processo, atingindo um máximo com o aumento das taxas de decomposição do metanol e água - gás (reação 1 e 2) e depois diminui, pois, a reação da taxa de metanação (3 e 4) é aumentada. A elevada concentração de CO é observada, provavelmente, devido ao fato de que as reações de deslocamento de água e gás são muito mais lentas a temperaturas mais baixas, indicando assim, uma barreira de ativação mais elevada do que na etapa de decomposição do metanol. Um esquema incluindo a reforma do metanol é sugerido (DiLeo & Savage, 2006):

- (1) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$
- (2) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$
- (3) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Para confirmar que essas são as principais reações que ocorrem, os autores calcularam a relação “H/C” como observado na Equação (3):

$$\frac{H}{C} = \frac{Y_{\text{H}_2} - Y_{\text{CO}}}{Y_{\text{CO}} - Y_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde Y_i é a composição do gás. A estequiometria indica que para resolver “H/C” é necessário conhecer 3 reações. Experimentalmente, foi verificado que a proporção “H/C” é, de fato, composta por três reações, confirmando as reações sugeridas na gaseificação com água supercrítica.

3.7 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 (Brunner, 2009).

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 desidratação da biomassa (Peterson et al., 2008).

A gaseificação dos compostos intermediários deve ocorrer num tempo suficientemente rápido para evitar a formação de eventuais materiais poliméricos carbonizados. Os compostos intermediários são solúveis em água e têm sido identificados como, principalmente, fenóis e furfuróis (Peterson et al., 2008).

Um bom catalisador deve ser capaz de facilitar o rompimento das ligações C-C, especialmente anéis aromáticos (fenóis) e também deve dissociar H₂O para obter OH reativos e compostos intermediários adsorvidos sobre sua superfície. Estes radicais se combinam com fragmentos de C_x-H_y-O_z adsorvidos e liberam CO e CO₂. Os átomos de hidrogênio adsorvidos na separação da água e dos fragmentos de C_x-H_y-O_z serão combinados para formar H₂. Estas são algumas das características mecânicas de um bom catalisador em um eficiente processo de gaseificação (Resende & Savage, 2009, 2010).

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 a consecução do 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 catalítica é complicada por vários fatores relacionados com as altas pressões utilizadas:

- As paredes do reator podem atuar como catalisadores heterogêneos;
- 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 (Azadi & Farnood, 2011).

Em processos de gaseificação em água supercrítica, onde catalisadores não são utilizados, geralmente resulta em uma maior concentração de CO, devido à baixa taxa de reação de deslocamento (reação shift). Além disso, as temperaturas muito elevadas são necessárias para atingir conversões aceitáveis. Para baixas temperaturas (374 – 550 °C) de gaseificação em água supercrítica, os catalisadores de metais de transição, tais como níquel e rutênio, são geralmente empregados para superar as barreiras de energia a estas temperaturas mais baixas de reação (Azadi & Farnood, 2011).

O níquel tem sido amplamente utilizado como catalisador em reações de reforma a vapor em água supercrítica por causa da sua elevada atividade e baixo custo (Taylor, 2003).

A glicose gaseificada em água supercrítica sobre Ni/carvão ativado. O catalisador Ni suportado em carvão vegetal ativado mostrou um bom rendimento de hidrogênio, mas foi desativado devido à deposição de coque, especialmente a baixas temperaturas (abaixo de 650 °C) e também devido à sinterização das partículas de níquel. O desempenho catalítico de catalisador Ni na gaseificação da biomassa em água supercrítica pode ser fortemente influenciado pela natureza do suporte, porque o suporte afeta a dispersão e estabilidade do metal, assim como ele pode desempenhar um papel em catalisar a reação (Lee & Ihm, 2009).

3.8 Condições reacionais

A partir da literatura é possível obter o efeito dos de concentração de biomassa e da temperatura sobre os produtos da reação da gaseificação com água supercrítica (Antal et al., 2000).

Concentração. A concentração é uma variável importante, pois, o rendimento do processo de gaseificação diminui à medida que a concentração de biomassa na alimentação diminui. O fenômeno, no caso do metanol, é exemplificado pela saturação dos locais ativos na parede do reator (Matsumura et al., 2005). A glicose é gaseificada completamente apenas em pequenas concentrações: 0,001 M e 0,1 M (600 °C e 24,6 MPa) (Matsumura et al., 2005, 2006). Concentrações inferiores a 0,6 M, bem como os tempos de residência de pelo menos 60 s, evita a formação de fuligem (Minowa & 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 deslocamento de água para gás (na reação), aumentando assim a quantidade de CO e abrindo a quantidade de CO₂.

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 melhores rendimentos em H₂ (Sato et al., 2003). Entre as temperaturas 600 – 700 °C e 25 - 30 MPa, a glicose pode ser completamente gaseificada em H₂ e CO₂ por 140 s (Osada, Sato, Watanabe, Arai, & Shirai, 2006). Em um reator de leito fixo, utilizando um catalisador de carbono ativo, a gaseificação da casca de coco (600 - 650°C, 25,5 - 34,5 MPa) apresentou composições de H₂ (64%), CO₂ (33 %), CH₄ (2%) e CO (1%). Aumentando a temperatura da reação acima de 650 °C, os rendimentos de H₂ e CO₂ aumentam de maneira significativa, enquanto que o rendimento de CO diminui (Y Matsumura et al., 2005).

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 a densidade da água. A alta 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 na unidade de volume favorece a formação de CH₄ e CO₂ a partir de compostos de alquilo (Osada, Sato, Watanabe, Adschiri, & Arai, 2004; Sato et al., 2003). A eficiência da gaseificação é diminuída quando o aumento da densidade é superior a 0,4 g/cm³, que conduz ao princípio de Le Chatelier (Peterson et al., 2008).

Taxa de aquecimento. A taxa de aquecimento é um parâmetro importante, uma vez que influencia fortemente a transição de fases e favorece as condições heterogêneas para a hidrólise. Com o aumento da taxa de aquecimento pode-se chegar de formar mais rápida ao ponto crítico de água. Isto explica como o aumento da taxa de aquecimento aumenta os rendimentos de hidrogênio (Fang et al., 2004). No entanto, se a taxa de aquecimento não for controlada de maneira adequada, a reação favorece a produção de CH₄ ao invés do H₂ (Matsumura et al., 2005; Waldner & Vogel, 2005).

Oxidação parcial. A introdução de O₂ para realização da oxidação parcial melhora os rendimentos de H₂ e CO₂, a qualquer tempo (Watanabe, Inomata, Osada, Sato, & Adschiri, 2003). A adição de peróxido de hidrogênio melhora a eficiência da gaseificação. No entanto, se a concentração de H₂O₂ é elevada, tem-se uma redução do valor de energia do produto (Matsumura et al., 2006).

3.9 Desafios operacionais na gaseificação em água supercrítica

Obstrução do reator. Um dos avanços necessários para a água supercrítica em biomassa gaseificada 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 que falta 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, resultando em acúmulo de cinzas em seu interior. Esse entupimento (*shut-down*) representa um problema

para o processo de conversão em processos convencionais de biomassa gaseificada. Por outro lado, reatores de leito fluidizado podem ter sucesso se operados para alcançar uma reação homogênea e com fácil manuseamento (Antal et al., 2000; Xu et al., 1996; Yu et al., 1993).

Uma maneira de processamento da biomassa é fazer com que ela, na forma suspensa, seja bombeada para alcançar a pressão do sistema operacional de aproximadamente 25 MPa e então pré-aquecido em duas etapas - primeiro, em um trocador de calor de recuperação de calor e, em seguida, em um aquecedor a gás. Tendo sido pré-aquecido à temperatura de gaseificação de 650 °C, a corrente de processo entra no reator de gaseificação. No reator, a alimentação é convertida principalmente para CH₄, CO₂, H₂ e CO. Ao deixar o gaseificador, a corrente de processo cede parte do seu calor para pré-aquecer a alimentação no trocador de calor e é então resfriada para próximo da temperatura ambiente em um gerador de vapor. A condensação de líquido no gaseificador de efluentes é um mecanismo de lavagem altamente eficiente com a separação de sais e partículas sólidas que estão presentes na fase líquida, para gerar um produto gasoso limpo. Subsequente ao resfriamento, mas ainda essencialmente à pressão total, a corrente de processo entra em um separador de fases gás-líquido. A fase líquida sai do fundo do separador e é despressurizada. O efluente líquido despressurizado é enviado para uma estação de tratamento de águas residuais para o tratamento final. O produto de gás combustível sai limpo a partir do topo do separador e é enviado para armazenamento ou para posterior processamento ou utilização (Marrone & Hong, 2009).

Corrosão. Kritzer (2004) faz um esboço dos tipos de corrosões decorrentes do processo em água supercrítica. Dentre elas podemos citar:

- A corrosão por Pit é uma forma localizada de corrosão ocorrendo no estado passivo do metal. Neste caso, o filme de óxido em princípio tem uma natureza protetora. No entanto, agressivos ânions, tais como cloreto ou brometo podem penetrar para a película de óxido e destruir o filme em locais. Crescimento Pit geralmente ocorre em taxas elevadas. O aumento da temperatura, adicionalmente, enfraquece a película de óxido, e assim, Pitting ocorre muito mais fácil a temperaturas mais altas.
- Corrosão geral em contraste à corrosão localizada é uma instabilidade da película de óxido, e assim, a corrosão ataca a superfície inteira. Corrosão geral acontece em casos onde nenhum dos componentes da liga pode formar uma camada protetora. É um comum fenômeno oxidante em alta temperatura da água.
- Corrosão intergranular (intercristalina corrosão, IC) é observada quando contornos de grão e das áreas vizinhas dos grãos normalmente são quimicamente diferentes em comparação com os grãos a granel em si.
- Corrosão sobtensão é observada ao longo dos contornos de grão (inter-granular) ou através dos grãos (trans-granular). Esta corrosão foi observada em água a alta temperatura, na presença de hidrogênio (região ativa) ou oxigênio (região transpassiva). Os ânions mais prejudiciais são cloreto, brometo e sulfeto.
- Oxidação a ar úmido e oxidação da água supercrítica. Oxidação úmida (WAO) é o tratamento oxidativo de efluentes orgânicos a temperaturas até 320 °C e pressões até 20 MPa. Os tempos de reação são 30 - 60 min. O material do reator é principalmente titânio grau 2, que tem sido provado ser resistente sob estas condições. A finalidade deste tipo de tratamento de resíduos é de roer moléculas orgânicas estáveis e formar compostos inofensivos como o ácido acético, que pode ser facilmente destruído subsequentemente com o tratamento biológico.

Atualmente, existem mais de 100 plantas executando este processo com sucesso em todo o mundo. O oxidante típico de tais sistemas é o oxigênio do ar, mas também o ácido nítrico tem sido usado. O processo de oxidação da água supercrítica

(SuperCritical Water Oxidation - SCWO) é a mais ampla investigação de aplicação supercrítica de água até agora e pode ser visto como uma extensão da oxidação por ar úmido (Wet Air Oxidation – WAO) a temperaturas e pressões mais elevadas (Kritzer, 2004).

Para serem mais resistentes às corrosões, os reatores necessitam seguir alguns parâmetros de materiais. Dentre eles, temos os aços inoxidáveis a base de ligas. Cromo, como elemento de liga, melhora a resistência contra meios ácidos e oxidantes e reduz a corrosão por Pitt e 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 passivante) a baixos potenciais de redução, em que outras ligas mostram dissolução ativa (Kritzer, 2004).

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

Para encontrar uma liga estável, os elementos de liga têm uma camada de óxido que cobre completamente a liga. Os óxidos de nióbio, tântalo, alumínio, zircônio e ítrio são conhecidos por serem quimicamente estáveis quando estão em meio oxidante de alta temperatura da água. Em neutro ou fracamente alcalino, à temperatura elevada na solução oxidante, bem como em baixa densidade na solução supercrítica, o níquel forma a camada protetora, enquanto o cromo é instável. Na redução de água de alta temperatura, por exemplo, durante a conversão redutora de biomassa, um novo aumento de molibdênio na composição da liga metálica pode melhorar a resistência à corrosão, se o cromo falhar (Kritzer, 2004).

A condição da superfície também tem uma influência sobre o comportamento da corrosão. Superfícies polidas são conhecidas por serem mais resistentes à corrosão do que as não polidas, uma vez que os números de pontos de partida da corrosão são baixos. No entanto, após a corrosão, uma vez ter iniciado, a taxa de corrosão de superfícies polidas pode ser significativamente mais elevada, uma vez que a corrente total anódica disponível para dissolução de metal é distribuída entre um menor número de poços paralelos crescentes, resultando em uma acelerada taxa de crescimento do poço individual (Kritzer, 2004).

Outros problemas. Além das questões de brevemente expostos, a natureza essencialmente econômica, devem ser considerados (Matsumura et al., 2006):

- Custo de capital;
- O efeito do custo do bombeamento da água ao longo do processo;
- Transferência e recuperação de energia térmica: esta tecnologia funciona a temperaturas elevadas e têm exigências rigorosas para aquecimento, mesmo se elas são pequenas em comparação com as necessidades de baixa pressão (devido à ausência de fenômenos de evaporação da água). Isto faz com que seja muito importante para a otimização do sistema de energia, a recuperação do calor a partir do efluente quente, para aquecer os 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.

4. Conclusões

Gaseificação em água supercrítica pode tornar-se uma tecnologia importante para a conversão de biomassa úmida ou resíduos orgânicos em hidrogênio. Tecnicamente, a construção do reator e sua manutenção ainda não são assuntos resolvidos completamente, mas uma variedade de equipamentos está sendo experimentada para torná-la competitiva ao mercado de produção de energia.

Faz-se necessário atentar aos níveis de corrosão nos equipamentos, pois o ambiente do processo em água supercrítica envolve temperaturas e pressões elevadas tornando o meio oxidante, redutor, ácido, básico, não iônico, ou altamente iônico. A corrosão nestes sistemas vem sendo tratada com sucesso através de uma combinação de materiais resistentes, química de controle, projeto mecânico, e controle de processos.

References

- Antal, M. J., Allen, S. G., Schulman, D., Xu, X., & Divilio, R. J. (2000). Biomass Gasification in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4040–4053. <https://doi.org/10.1021/ie0003436>
- Arita, T., Nakahara, K., Nagami, K., & Kajimoto, O. (2003). Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst. *Tetrahedron Letters*, 44(5), 1083–1086. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)02704-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02704-1)
- Azadi, P., & Farnood, R. (2011). Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9529–9541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.081>
- Boukris, N., Diem, V., Habicht, W., & Dinjus, E. (2003). Methanol Reforming in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(4), 728–735. <https://doi.org/10.1021/ie020557i>
- Brunner, G. (2009). Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
- Chang, S., & Liu, Y. (2007). Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 19(12), 1430–1435. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18277645>
- Darr, J. A., & Poliakoff, M. (1999). *New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids*.
- Demirbas, A. (2009a). Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials. *Energy Sources Part A Recovery Utilization And Environmental Effects*, 31(13), 1186–1193. <https://doi.org/10.1080/15567030801952268>
- Demirbas, A. (2009b). Thermochemical Conversion Processes. In *Biofuels* (pp. 261–304). https://doi.org/10.1007/978-1-84882-011-1_6
- DiLeo, G. J., & Savage, P. E. (2006). Catalysis during methanol gasification in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 39(2), 228–232. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.004>
- Erkonak, H., Söğüt, O. Ö., & Akgün, M. (2008). Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(2), 142–148. <https://doi.org/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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(10), 2454–2463. <https://doi.org/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. *The Journal of Supercritical Fluids*, 16(3), 207–216. [https://doi.org/10.1016/s0896-8446\(99\)00035-2](https://doi.org/10.1016/s0896-8446(99)00035-2)
- Ferreira-Pinto, L., de Araujo, P. C. C., Aranda Saldaña, M. D., Arce, P. F., & Cardozo-Filho, L. (2019). Experimental Data and Thermodynamics Modeling (PC-SAFT EoS) of the {CO₂ + Acetone + Pluronic F-127} System at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(5), 2186–2192. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01163>
- Ferreira-Pinto, L., Feirhrmann, A. C., Corazza, M. L., Fernandes-Machado, N. R. C., dos Reis Coimbra, J. S., Saldaña, M. D. A., & Cardozo-Filho, L. (2015). Hydrogen production and TOC reduction from gasification of lactose by supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12162–12168. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.092>
- Ferreira-Pinto, L., Tavares, C. R. G., de Souza, T. L., Feirhrmann, A. C., Coimbra, J., Vedoy, D. R. L., & Cardozo-Filho, L. (2017). Supercritical water oxidation of lactose. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(5), 827–831. <https://doi.org/10.1002/cjce.22772>
- 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. *The Journal of Supercritical Fluids*, 58(1), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.004>
- 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. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(3), 329–334. <https://doi.org/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. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(3), 329–334. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.03.002>

Gosselink, R. J. A., Teunissen, W., van Dam, J. E. G., de Jong, E., Gellerstedt, G., Scott, E. L., & Sanders, J. P. M. (2012). Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals. *Bioresource Technology*, 106, 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.121>

Guo, Y., Wang, S., Wang, Y., Zhang, J., Xu, D., & Gong, Y. (2012). Gasification of two and three-components mixture in supercritical water: Influence of NaOH and initial reactants of acetic acid and phenol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2278–2286. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.074>

Heikkinen, J. ., Hordijk, J. ., de Jong, W., & Spliethoff, H. (2004). Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 883–900. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001>

Holgate, H. R., Meyer, J. C., & Tester, J. W. (1995). Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water. *AIChE Journal*, 41(3), 637–648. <https://doi.org/10.1002/aic.690410320>

Huang, S. H., & Radosz, M. (1990). Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(11), 2284–2294. <https://doi.org/10.1021/ie00107a014>

Japas, M. L., & Franck, E. U. (1985). High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data. of the Water-Nitrogen System to 673 K and 250 MPa. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 89(7), 793–800. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890714>

Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., & Arai, K. (1997). Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(5), 1552–1558. <https://doi.org/10.1021/ie960250h>

Kritzer, P. (2004). Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(1–2), 1–29. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00031-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00031-7)

Kruse, A., & Gawlik, A. (2003). Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(2), 267–279. <https://doi.org/10.1021/ie0202773>

Kruse, Andrea. (2010). Erratum: Supercritical water gasification. Andrea Kruse. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009; 2:415–437. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 241–241. <https://doi.org/10.1002/bbb.195>

Lee, I.-G., & Ihm, S.-K. (2009). Catalytic Gasification of Glucose over Ni/Activated Charcoal in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(3), 1435–1442. <https://doi.org/10.1021/ie8012456>

Lee, I.-G., Kim, M.-S., & Ihm, S.-K. (2002). Gasification of Glucose in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), 1182–1188. <https://doi.org/10.1021/ie010066i>

Marrone, P. A., & Hong, G. T. (2009). Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 51(2), 83–103. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.08.001>

Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S., Prins, W., Vanswaaij, W., ... Kruse, A. (2005). Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy*, 29(4), 269–292. <https://doi.org/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. *Combustion Science and Technology*, 178(1–3), 509–536. <https://doi.org/10.1080/00102200500290815>

Matsumura, Yukihiko. (2002). Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan. *Energy Conversion and Management*, 43(9–12), 1301–1310. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00016-X)

McHugh, M., & Krukoni, V. (2013). *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Retrieved from <https://www.elsevier.com/books/supercritical-fluid-extraction/brenner/978-0-08-051817-6>

Minowa, T., & Fang, Z. (1998). Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(3), 488–491. Retrieved from <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032094467&partnerID=40&rel=R7.0.0>

Nikolai, P., Rabiya, B., Aslan, A., & Ilmutdin, A. (2019). Supercritical CO₂: Properties and Technological Applications - A Review. *Journal of Thermal Science*, 28(3), 394–430. <https://doi.org/10.1007/s11630-019-1118-4>

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(3), 930–935. <https://doi.org/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(2), 327–333. <https://doi.org/10.1021/ef034026y>

Peterson, A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, Jr., M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32. <https://doi.org/10.1039/b810100k>

Rabenu, V. A. (1985). Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie. *System*, 9(1983), 1017–1032. <https://doi.org/10.1002/ange.19850971205>

Reed, T. B. (1985). Principles and Technology of Biomass Gasification. In *Advances in Solar Energy* (pp. 125–174). https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9951-3_3

- 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(12), 6213–6221. <https://doi.org/10.1021/ef9007278>
- Resende, F. L. P., & Savage, P. E. (2010). Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin. *AIChE Journal*, 56(9), 2412–2420. <https://doi.org/10.1002/aic.12165>
- Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., & Arai, K. (1998). Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 13(1–3), 261–268. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00060-6](https://doi.org/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. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42(19), 4277–4282. <https://doi.org/10.1021/ie030261s>
- Savage, P. E. (1999). Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chemical Reviews*, 99(2), 603–622. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11848994>
- Scandelai, A. P. J., Cardozo Filho, L., Martins, D. C. C., Freitas, T. K. F. de S., Garcia, J. C., & Tavares, C. R. G. (2018). Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation. *Waste Management*, 77, 466–476. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.031>
- Scandelai, A. P. J., Zotesso, J. P., Jegatheesan, V., Cardozo-Filho, L., & Tavares, C. R. G. (2020). Intensification of supercritical water oxidation (ScWO) process for landfill leachate treatment through ion exchange with zeolite. *Waste Management*, 101, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.005>
- Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., ... Schacht, M. (2000). Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 17(2), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00051-0)
- Schwald, W., & Bobleter, O. (1989). Hydrothermolysis of Cellulose Under Static and Dynamic Conditions at High Temperatures. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 8(4), 565–578. <https://doi.org/10.1080/07328308908048017>
- Seward, T. M., & Franck, E. U. (1981). The system hydrogen - water up to 440°C and 2500 bar pressure. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 85(1), 2–7. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19810850103>
- Shin, Y. H., Lee, H., Lee, Y.-H., Kim, J., Kim, J.-D., & Lee, Y.-W. (2009). Synergetic effect of copper-plating wastewater as a catalyst for the destruction of acrylonitrile wastewater in supercritical water oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 824–829. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.062>
- Steeper, R. R., Rice, S. F., Kennedy, I. M., & Aiken, J. D. (1996). Kinetics Measurements of Methane Oxidation in Supercritical Water. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(1), 184–189. <https://doi.org/10.1021/jp951925h>
- Taylor, J. (2003). Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11), 1171–1178. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00291-4)
- Trombeta, N. de C., & Caixeta Filho, J. V. (2017). Potencial e Disponibilidade de Biomassa de Cana-de-açúcar na Região Centro-Sul do Brasil: indicadores agroindustriais. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, 55(3), 479–496. <https://doi.org/10.1590/1234-56781806-94790550304>
- van Bennekom, J. G., Venderbosch, R. H., Assink, D., & Heeres, H. J. (2011). Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 58(1), 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.005>
- Vera Pérez, I., Rogak, S., & Branion, R. (2004). Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30(1), 71–87. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00166-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00166-9)
- Veriansyah, B., Kim, J.-D., & Lee, J.-C. (2007). Destruction of chemical agent simulants in a supercritical water oxidation bench-scale reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.040>
- Waldner, M. H., & Vogel, F. (2005). Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(13), 4543–4551. <https://doi.org/10.1021/ie050161h>
- Watanabe, M., Inomata, H., & Arai, K. (2002). Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water. *Biomass and Bioenergy*, 22(5), 405–410. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00017-X](https://doi.org/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 waterq.* 82, 545–552.
- Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., & Antal, M. J. (1996). Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water †. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(8), 2522–2530. <https://doi.org/10.1021/ie950672b>
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5), 651–671. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
- 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. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 19(12), 1424–1429. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18277644>
- 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(3), 257–272. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00016-3](https://doi.org/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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 11756–11767. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.097>
- Yu, D., Aihara, M., & Antal, M. J. (1993). *Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water?* (August 1982), 574–577.