



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL
DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

MARCELA MAGALHÃES MARCELINO

**GASEIFICAÇÃO DO ENDOCARPO DO COCO DA BAÍA USANDO
ÁGUA SUPERCÍTRICA E NANOCATALISADOR À BASE DE NÍQUEL**

Salvador, 2024

MARCELA MAGALHÃES MARCELINO

**GASEIFICAÇÃO DO ENDOCARPO DO COCO DA BAÍA USANDO
ÁGUA SUPERCRÍTICA E NANOCATALISADOR À BASE DE NÍQUEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Industrial.

Orientadores: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres e Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Salvador, 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

- M314 Marcelino, Marcela Magalhães.
Gaseificação do endocarpo do coco da baía usando água supercrítica e nanocatalisador à base de níquel / Marcela Magalhães Marcelino. – Salvador, 2024.
123 f.: il. color.
- Orientadores: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres.
Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo.
- Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial – Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, 2024.
1. Casca de coco – endocarpo. 2. Água supercrítica. 3. Nanocatalisadores. 4. Níquel. 5. Biomassa – gaseificação. I. Torres, Ednildo Andrade. II. Melo, Silvio Alexandre Beisl Vieira de. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 660.6

“GASEIFICAÇÃO DO ENDOCARPO DO COCO DA BAÍA USANDO ÁGUA SUPERCRÍTICA E NANOCATALISADOR À BASE DE NÍQUEL”

MARCELA MAGALHÃES MARCELINO

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Documento assinado digitalmente
gov.br EDNILDO ANDRADE TORRES
Data: 16/04/2024 14:16:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

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

Silvio Alexandre Beisl
Vieira de Melo
Digitally signed by Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo
DN: cn=Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo, o=UFRRJ,
ou=QISQ, email=silvio@ufrrj.br, c=BR
Data: 2024.04.14 14:07:10 -0300

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora _____
Doutor em Projeto de Geradores de Vapor e Reatores pela Universidade Politécnica de
São Petersburgo, Rússia (1988).

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

Assinado eletronicamente por:
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
CPF: ***.470.585-**
Data: 13/04/2024 13:02:44 -03:00

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo _____
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
(1998).

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Jr. _____
Doutor em Química pelo Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Brasil
(2016).

Documento assinado digitalmente
gov.br RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR
Data: 15/04/2024 08:19:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Salvador, BA – BRASIL

Abril/2024

AGRADECIMENTOS

“Toda Honra e Toda Glória sejam dadas ao Senhor Nosso Deus, porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.”

Aos meus pais e à minha irmã, pelo amor, companheirismo e incentivo de sempre. Um agradecimento especial à minha mãe, meu principal exemplo de fé, amor, força, resiliência e humildade, meu anjo de luz que partiu em meio a essa caminhada, mas que continua viva em meu coração e certamente olha por mim de onde estiver. Obrigada por tudo que a senhora fez por mim, Ted.

À UFBA, ao PEI e à CAPES por possibilitarem o desenvolvimento e o financiamento dessa pesquisa.

Aos meus queridos orientadores, Professores Ednildo e Silvio, que desde 2015, quando ingressei no mestrado, têm me acompanhado, me incentivado e me ensinado tanto. Muito obrigada pelo apoio, paciência e orientações de vocês.

Ao Professor Gary e Guozhan, por terem me recebido tão bem na Universidade de Birmingham e por terem fornecido tudo que foi necessário para a execução de parte desse projeto durante o doutorado sanduíche na Inglaterra. Agradeço também ao Professor Jude pelo apoio a essa pesquisa e auxílio na realização de experimentos na Universidade de Aston. À Carine, por todo suporte no desenvolvimento desse estudo e também pela assistência durante à minha estadia na Inglaterra. Muito obrigada!

Aos amigos que fiz na Inglaterra, Helene, Shiv e Osaze. Obrigada por toda ajuda e boas risadas. Espero vê-los novamente um dia.

Aos amigos do LEN, aos de ontem e aos de hoje, obrigada pelo aprendizado, conversas e risadas. Sem vocês, o caminho teria sido ainda mais difícil.

À Verinha e Tatiane, os anjos da guarda que sempre arrumaram um jeitinho de ajudar a “*desatar os nós*” do doutorado.

Gratidão imensa a todos vocês.

RESUMO

O aproveitamento da biomassa sólida residual para geração de energia e compostos intermediários tem despertado o interesse da indústria em função das pressões da sociedade e dos órgãos governamentais quanto às questões climáticas em todo o mundo. No Brasil, a casca de coco, sobretudo o endocarpo, é uma biomassa residual abundante e com potencial significativo para aproveitamento energético. Entre as diversas rotas de conversão termoquímica da biomassa, destaca-se a tecnologia de gaseificação em água supercrítica (SCWG, do inglês *Supercritical Water Gasification*) para conversão da biomassa em gás de síntese com maior concentração de H₂ e baixos teores de alcatrão e carvão, relativamente pouco estudada na literatura. Para aumentar a eficiência da SCWG, uma alternativa é a impregnação da biomassa com nanocatalisadores. A presente tese investigou o uso de um catalisador nanoestruturado à base de níquel, impregnado ao endocarpo do coco, para a sua gaseificação usando a água supercrítica ($T > 375\text{ °C}$ e $P > 22,1\text{ MPa}$) como meio reacional. O planejamento de experimentos de Box-Behnken, seguindo o Método da Superfície de Resposta (MSR), foi a abordagem escolhida para o desenvolvimento dos testes experimentais de SCWG do endocarpo da casca de coco. Avaliou-se o efeito das seguintes variáveis na eficiência e rendimento do processo de gaseificação: temperatura (400, 450 e 500°C), tempo de residência (20, 40 e 60 min) e concentração de alimentação de biomassa (20, 25 e 30%). Além disso, características dos produtos gasoso, líquido e sólido também foram analisadas. O impacto da presença e concentração do catalisador na eficiência e rendimento da gaseificação da biomassa em água supercrítica foi especialmente avaliado. A partir das etapas de caracterização das biomassas impregnadas em soluções salinas de níquel, com concentrações 1 Molar (1M) e 2 Molar (2M), constatou-se a presença de níquel em 1,6 e 5,6% em massa, com tamanhos de partículas de 7,2 e 13,5 nm. Através da aplicação da MSR, observou-se que a temperatura foi a variável de maior efeito na composição do produto gasoso. A maior concentração de níquel na amostra 2M propiciou a obtenção de maiores teores de H₂ (15,2 mol%), eficiências de processo, e transição dos íons de níquel para a forma de nanopartículas (Ni⁰). Além disso, a composição química do produto líquido evidenciou a capacidade significativa do níquel em promover a decomposição da lignina em fenol, facilitando a reação de hidrogenação do fenol e subsequente produção de gás. A presente tese gerou um novo conhecimento à área promissora do processo SCWG, com a impregnação de um nanocatalisador de níquel na biomassa de coco, visando aumentar eficiência da sua conversão em gás de síntese, priorizando a obtenção de maior concentração de hidrogênio renovável.

Palavras chave: endocarpo da casca de coco; gaseificação em água supercrítica; nanocatalisadores; níquel.

ABSTRACT

The utilisation of residual solid biomass for energy generation and intermediate compounds has sparked industry interest due to societal and governmental pressures regarding global climate issues. In Brazil, coconut husk, especially the endocarp, is an abundant residual biomass with significant potential for energy utilization. Among various thermochemical conversion routes for biomass, Supercritical Water Gasification (SCWG) stands out, converting biomass into synthesis gas with higher H₂ concentration and low tar and coal content. This technology is relatively understudied in the literature. To enhance SCWG efficiency, an alternative is the impregnation of biomass with nanocatalysts. This thesis investigated a nanostructured nickel-based catalyst impregnated into coconut endocarp for its gasification using supercritical water (T > 375°C and P > 22.1 MPa) as a reactive medium. The Box-Behnken experimental design, following the Response Surface Methodology (RSM), was chosen for planning the SCWG tests on coconut husks. The effects of the following variables on the efficiency and yield of the gasification process were evaluated: temperature (400, 450, and 500°C), residence time (20, 40, and 60 minutes), and biomass concentration (20, 25, and 30%). Additionally, the characteristics of gas, liquid, and solid products were also analysed. The impact of the presence and concentration of the catalyst on the efficiency and yield of supercritical water gasification of biomass was particularly assessed. From the characterization of biomass impregnated with nickel salt solutions at concentrations of 1 Molar (1M) and 2 Molar (2M), it was observed that nickel was present at 1.6 and 5.6 wt%, with particle sizes of 7.2 and 13.5 nm. Through the application of RSM, it was observed that temperature had the greatest effect on the composition of the gas product. The higher nickel concentration in the 2M sample resulted in higher H₂ content (15.2 mol%), process efficiencies, and the transition of nickel ions to the form of nanoparticles (Ni(0)). Additionally, the chemical composition of the liquid product demonstrated the significant ability of nickel to promote lignin decomposition into phenol, facilitating the hydrogenation reaction of phenol and subsequent gas production. This thesis generated a new knowledge in the promising field of the SCWG process by impregnating a nickel nanocatalyst into coconut biomass, aiming to increase the efficiency of its conversion into synthesis gas, with a focus on obtaining a higher concentration of renewable hydrogen.

Keywords: coconut husk; supercritical water gasification; nanocatalysts; nickel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do coco	7
Figura 2. Características da água supercrítica	11
Figura 3. Esquema do procedimento experimental de gaseificação em água supercrítica em batelada.	18
Figura 4. Diagrama simplificado da metodologia empregada nesse estudo.	38
Figura 5. Etapas iniciais para obtenção das amostras de biomassa	39
Figura 6. Etapas de preparo da amostra controle.	40
Figura 7. Amostras preparadas armazenadas em dessecador.	41
Figura 8. Equipamentos utilizados nos testes de caracterização físico-química da biomassa	43
Figura 9. Configuração do sistema de reação.	45
Figura 10. Aquecimento do reator no interior do forno horizontal bipartido.....	46
Figura 11. Representação esquemática da coleta dos produtos gasoso, sólido e líquido produzidos a partir da gaseificação.....	47
Figura 12. Coleta do gás na bolsa de amostragem e cromatógrafo a gás empregado na caracterização do produto gasoso.	48
Figura 13. Espectrômetro de massas acoplado a cromatógrafo gasoso.	49
Figura 14. Determinação do pH de carga nula, de acordo com o método de desvio de pH.....	51
Figura 15. Análises TG (a), DTG (b) e DTA (c) para as amostras de endocarpo da casca de coco controle e impregnadas.....	54
Figura 16. Espectro SEM-EDX para as amostras controle (a), 1 M (b) e 2 M (c).	57
Figura 17. Difrátogramas característicos para as amostras controle e impregnadas da biomassa do endocarpo da casca de coco.	58
Figura 18. Gráficos de probabilidade normal dos resíduos.	65
Figura 19. Valores experimentais e preditos para as variáveis de resposta.	67
Figura 20. Gráficos tridimensionais do efeito das variáveis de processo na produção de H ₂ (a,c,e) e CO (b,d,f).....	69
Figura 21. Gráficos tridimensionais do efeito das variáveis de processo na produção de CO ₂ (a,c,e) e CH ₄ (b,d,f).....	71
Figura 22. Efeito da temperatura na composição do gás obtido a partir da gaseificação de amostras controle (a), impregnadas 1M (b) e 2M (c).	79
Figura 23. Efeito da concentração de alimentação na composição do gás obtido a partir da gaseificação de amostras controle (a), impregnadas 1M (b) e 2M (c).	81
Figura 24. Efeito do tempo de residência na composição do gás obtido a partir da gaseificação de amostras controle (a), impregnadas 1M (b) e 2M (c).	84
Figura 25. Imagens obtidas a partir da análise SEM (ampliação de 200 a 600 μm).....	88
Figura 26. Difrátogramas obtidos para a gaseificação de carvões gerados a partir da gaseificação de amostras impregnadas a 400°C e 20 min (a), e a 400°C e 60 min (b)	91
Figura 27. Difrátogramas obtidos para a gaseificação de carvões gerados a partir da gaseificação de amostras impregnadas a 500°C e 20 min (a), e a 500°C e 60 min (b)	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da água nos estados supercrítico e líquido.....	12
Tabela 2. Artigos publicados sobre a gaseificação de biomassa residual em água supercrítica a partir de 2016.....	14
Tabela 3. Valores das variáveis independentes utilizados no planejamento experimental Box-Behnken	44
Tabela 4. Valores de pH aferidos antes e depois da agitação magnética.	50
Tabela 5. Resultados da análise imediata obtidos para o endocarpo da casca do coco.	52
Tabela 6. Resultados da análise elementar para as amostras controle e impregnadas	53
Tabela 7. Planejamento de experimentos Box-Behnken e variáveis de resposta.	60
Tabela 8. Resultados para a análise ANOVA	63
Tabela 9. Equações do modelo para as variáveis de resposta.	66
Tabela 10. Influência da temperatura nos valores de EGC, EGH e EG.	73
Tabela 11. Influência do tempo de residência nos valores da EGC, EGH e EG.	74
Tabela 12. Efeito da concentração de biomassa nos valores de EGC, EGH e EG.....	74
Tabela 13. Rendimentos dos produtos sólido, líquido e gasoso obtidos na SCWG das amostras controle.....	75
Tabela 14. Composição do produto gasoso gerado na SCWG de amostras controle e das impregnadas.	77
Tabela 15. Efeito da temperatura nos valores da EGC, EGH e EG.	80
Tabela 16. Efeito da concentração de biomassa nos valores da EGC, EGH e EG.....	83
Tabela 17. Efeito do tempo de residência nos valores da EGC, EGH e EG.	85
Tabela 18. Rendimentos obtidos na SCWG das amostras controle e impregnadas.	86
Tabela 19. Análise EDX das amostras de carvão produzidas a partir das amostras impregnadas 1M e 2M	89
Tabela 20. Composição química da fase líquida orgânica obtida na SCWG da amostra controle.....	95
Tabela 21. Composição química da fase líquida orgânica obtida na SCWG da amostra 1M.	96
Tabela 22. Composição química da fase líquida orgânica obtida a partir da SCWG da amostra 2M..	98

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	4
1.1.1. Objetivo geral	4
1.1.2. Objetivos específicos	5
1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE	5
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. A CASCA DE COCO	6
2.2. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM ÁGUA SUPERCÍTICA	10
2.2.1. Parâmetros de processo	14
2.2.1.1. <i>Efeito do modo de operação dos reatores de SCWG</i>	18
2.2.1.2. <i>Efeito da composição e propriedades da biomassa</i>	20
2.2.1.3. <i>Efeito da Temperatura</i>	22
2.2.1.4. <i>Efeito do tempo de residência</i>	24
2.2.1.5. <i>Efeito da pressão</i>	26
2.2.1.6. <i>Efeito do emprego de catalisadores</i>	26
2.2.1.6.1. <i>Catalisadores homogêneos</i>	27
2.2.1.6.2. <i>Catalisadores heterogêneos</i>	29
2.2.2. Planejamento experimental	33
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA	38
3.1. TRATAMENTO DA BIOMASSA	38
3.1.1. Coleta e redução de tamanho da biomassa	39
3.1.2. Preparo da amostra controle	39
3.1.3. Impregnação da biomassa	40
3.1.3.1. <i>Determinação do pH do ponto de carga nula (pH_{zpc})</i>	40
3.1.3.2. <i>Preparo das amostras impregnadas</i>	41
3.1.4. Caracterização físico química da biomassa	41
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.2.1. <i>Planejamento experimental</i>	43
3.2.2. <i>Montagem do aparato experimental</i>	44
3.2.3. Caracterização dos produtos e determinação do desempenho do processo	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA NULA (pH_{zpc})	50

4.2.	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	52
4.2.1.	Análises imediata e elementar	52
4.2.2.	Análises Termogravimétricas (TG/DTG/DTA)	54
4.2.3.	Análise SEM-EDX	56
4.2.4.	Análise DRX	58
4.3.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PROCESSO SCWG DO ENDOCARPO DA CASCA DE COCO SEM CATALISADOR	60
4.3.1.	Efeito das variáveis de processo nas concentrações de H ₂ e CO	68
4.3.2.	Efeito das variáveis de processo nas concentrações de CO ₂ e CH ₄	70
4.3.3.	Efeito das variáveis independentes no desempenho do processo SCWG do endocarpo de coco sem catalisador	73
4.3.4.	Influência das variáveis do processo no rendimento dos produtos da SCWG do endocarpo da casca de coco sem catalisador	75
4.4.	GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DO ENDOCARPO DE COCO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	77
4.4.1.	Efeito da Temperatura	79
4.4.2.	Influência da concentração de biomassa	81
4.4.3.	Efeito do tempo de residência	83
4.4.4.	Efeito do catalisador no rendimento dos produtos formados na SCWG do endocarpo da casca de coco	86
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS OBTIDOS NA SCWG DO ENDOCARPO DA CASCA DE COCO	88
4.5.1.	Caracterização dos produtos sólidos	88
4.5.2.	Caracterização dos produtos líquidos	94
	CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	99
5.1.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERÊNCIAS	103

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O mundo tem debatido amplamente o impacto da queima de combustíveis fósseis nas mudanças climáticas (IRENA, 2022). Segundo Saleem (2022), aproximadamente 21,3 mil milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) e de outros gases associados ao efeito estufa são gerados anualmente a partir de fontes fósseis de energia. É possível eliminar até 50% dessas emissões, minimizando os impactos do aquecimento global e das alterações climáticas. Nesse cenário, a utilização de biomassa sólida pode contribuir significativamente para fechar o ciclo do carbono, ou seja, uma sociedade neutra em carbono.

Grandes quantidades de biomassa sólida são geradas a partir de diversas atividades urbanas, agrícolas e industriais em todo o mundo e podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de energia e intermediários químicos. Entre os diversos tipos de biomassa residual com grande potencial de aproveitamento energético, está a casca de coco. O coco da Bahia (*cocos nucifera*) é uma cultura perene e, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil se destacou em 2022 como o quinto maior produtor mundial, totalizando 1.800.000 toneladas. As cascas de coco representam 60% da massa do fruto, de modo que uma quantidade substancial desta biomassa é gerada todos os anos.

A casca de coco divide-se em três porções principais. Entretanto, pesquisadores têm avaliado que uma delas, o endocarpo, que corresponde à parte mais rígida e escura da casca e representa 24% do peso bruto do fruto, possui melhores características para o aproveitamento energético, como os menores teores de umidade e cinzas e o elevado poder calorífico (Demirbas, 2004; Abrahim e Homenauth, 2019, Thamizhvel *et al.*, 2021). Dessa forma, essa foi a parte da biomassa da casca de coco priorizada nesse estudo.

A conversão das cascas de coco em energia pode ocorrer através de diversos métodos como a pirólise, gaseificação e combustão. Nos últimos anos, estudos vêm sendo desenvolvidos visando investigar alternativamente a rota termoquímica de gaseificação em água supercrítica, para converter materiais carbonáceos líquidos e sólidos em gás combustível com elevado teor de hidrogênio. Nesse processo, geralmente realizado em uma faixa de temperatura entre 375°C e 700°C e pressões superiores a 22,1 MPa, a água é utilizada como meio de reação. Sabe-se que acima do seu ponto crítico, a água apresenta propriedades físico químicas intermediárias entre as típicas observadas para as fases gasosa e líquida. Entre essas propriedades, destaca-se que a água, tipicamente um solvente polar à pressão atmosférica e temperatura ambiente, torna-se um

solvente apolar nas condições supercríticas. Consequentemente, a água supercrítica tem elevada capacidade de dissolver compostos orgânicos, propiciando um meio reacional homogêneo, que leva a maiores taxas de reação com redução significativa da resistência à transferência de massa típica das reações químicas em meio heterogêneo (Hu *et al.*, 2020). A gaseificação em água supercrítica (SCWG, do inglês *Supercritical Water Gasification*) apresenta muitas vantagens quando comparada com o processo termoquímico convencional de gaseificação de biomassa, tais como a menor produção de alcatrão e carvão, a maior eficiência térmica, a produção de gás com maior teor de H₂ e menor teor de CO, entre outras. No entanto, existem poucos estudos na literatura sobre SCWG da casca de coco (Nanda *et al.*, 2016a; Wang *et al.*, 2021a).

No estudo elaborado por Nanda *et al.*, (2016a), os autores observaram o melhor desempenho da casca de coco quanto ao teor de H₂ no gás, rendimento e PCI (Poder Calorífico Inferior) do gás, para a SCWG catalíticas de amostras de diferentes biomassas. Para eles, os elevados teores de carbono (49,5 %) e lignina (46 %), além do maior PCS (18,9 MJ/kg), explicam os melhores resultados obtidos para essa biomassa. O efeito das condições operacionais temperatura, tempo de residência, concentração de alimentação da biomassa e o emprego de catalisadores alcalinos foi também avaliado durante o processo SCWG. Wang *et al.*, (2021a) desenvolveram testes de gaseificação do endocarpo em água supercrítica com o objetivo de produzir e caracterizar o biocarvão. Eles verificaram que o biocarvão apresentou melhores propriedades quando comparado com àquelas obtidas tradicionalmente por pirólise, como maior área específica da superfície e volume de poros. Dessa forma, constatou-se que faz-se necessário aprofundar a pesquisa à cerca da gaseificação da casca de coco em água supercrítica com foco na obtenção do produto gasoso a partir do emprego de catalisadores heterogêneos sob diferentes concentrações e condições de processo.

As condições operacionais adotadas no processo, como a concentração de biomassa sólida inserida no reator, a temperatura e o tempo de residência, influenciam significativamente a composição e os rendimentos dos produtos obtidos a partir da gaseificação em água supercrítica. Outro fator determinante é a adição de catalisadores para tornar a conversão termoquímica da biomassa mais eficiente. Borges *et al.*, (2019) demonstraram em sua pesquisa, a maior eficiência da SCWG do eucalipto na presença de um catalisador à base de níquel, a partir do aumento da velocidade das reações envolvidas, contribuindo para uma maior conversão do alcatrão e produtos intermediários em gás.

Geralmente são utilizados catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Entretanto, relatos da literatura revelam que catalisadores heterogêneos à base de metais, como o níquel, são mais vantajosos devido às maiores seletividade para produtos gasosos específicos, facilidade de recuperação e reutilização. Além disso, os catalisadores à base de níquel podem catalisar a quebra da ligação C – C e promover as reações de deslocamento gás-água, contribuindo para intensificação da gaseificação do carbono e aumento do rendimento de hidrogênio no gás (Lee; Conradie e Lester, 2021).

Alguns pesquisadores têm avaliado o efeito da presença e da concentração de catalisadores à base de níquel, no processo de gaseificação em água supercrítica (Gong *et al.*, 2014; Borges *et al.*, 2019; Kang, 2016 e Lu *et al.*, 2019). Os autores utilizaram diferentes faixas de concentrações de níquel em seus experimentos e perceberam efeitos positivos do incremento do teor do metal até um determinado valor, a partir do qual não foram observados efeitos benéficos ou consideráveis sobre a composição e o rendimento do gás. Entretanto, em todos os estudos, o catalisador à base de níquel foi utilizado em suportes. Apesar dos benefícios descritos, a utilização de catalisadores à base de níquel apresenta certas restrições, como a instabilidade hidrotérmica dos suportes utilizados, a ocorrência de transformações de fase e interações metal-suporte indesejáveis (Kumar e Reddy, 2019; Kumar e Reddy, 2020). Além disso, o próprio metal pode ser afetado pela perda de atividade por envenenamento, suscetibilidade à sinterização e deposição de carbono (Azadi e Farnood, 2011; Richardson *et al.*, 2010; Lee, Conradie e Lester, 2021).

Como uma opção para reduzir essas limitações, estudos têm sido desenvolvidos com foco na realização da impregnação úmida da biomassa com catalisadores à base de níquel. Os autores têm relatado melhorias na atividade e estabilidade catalítica, e também na eficiência de conversão e qualidade do produto gasoso (Kumar e Reddy, 2019; Kumar e Reddy, 2020; Nanda *et al.*, 2016b). Entretanto, essa é uma abordagem ainda pouco explorada na literatura. Os poucos estudos sobre a impregnação úmida da biomassa com nanocatalisadores e sua posterior gaseificação em água supercrítica apresentam ainda o impacto das variáveis de processo (temperatura, tempo de residência e concentração de alimentação da biomassa) nas eficiências, rendimento e caracterização dos produtos. Porém, os autores utilizaram uma abordagem experimental clássica univariada, na qual um fator de processo é variado enquanto os outros permanecem constantes. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma ferramenta mais eficiente a ser utilizada nos estudos de gaseificação, uma vez que os fatores de processo

são avaliados concomitantemente e é possível quantificar, através de modelos matemáticos, quais variáveis afetam o processo de modo mais significativo. Sabe-se que poucos autores têm utilizado essa abordagem em seus experimentos (Bakari *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2020; Okolie, 2021). Entre os diversos métodos possíveis para realizar o planejamento experimental necessário para a aplicação da MSR, tem-se o de Box-Behnken, destacado na literatura por suas vantagens em termos de economicidade e eficiência (Bezerra *et al.*, 2008).

Outro aspecto observado nas publicações sobre a impregnação úmida da biomassa com nanocatalisadores é a ausência da avaliação do efeito das concentrações de níquel na biomassa e na realização de testes com outras biomassas, o que revela uma lacuna no estado da arte sobre a avaliação gaseificação catalítica da casca de coco em água supercrítica.

Portanto, o desenvolvimento da presente tese buscou explorar tópicos originais, não abordados ou muito pouco discutidos na literatura, como a aplicação da MSR para estudo da gaseificação do endocarpo do coco em água supercrítica, utilizando o método de impregnação úmida com catalisadores à base de níquel. Esse estudo iniciou-se com a caracterização e impregnação do endocarpo de coco com catalisador à base de níquel, seguidas pela aplicação da MSR usando o planejamento experimental de Box-Behnken e a realização dos testes de gaseificação da amostra controle da biomassa, em água supercrítica. Testes com biomassas impregnadas com diferentes concentrações de níquel foram também realizados. Os produtos gasoso, líquido e sólido obtidos, foram quantificados e caracterizados para atestar o efeito da presença e concentração do catalisador na eficiência e rendimento do processo SCWG.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Estudar a viabilidade técnica do processo de gaseificação do endocarpo da casca de coco na ausência de catalisador e impregnado com nanocatalisadores à base de níquel, em água supercrítica.

1.1.2. Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos da presença de nanocatalisadores de níquel impregnados no endocarpo do coco na SCWG;
- Identificar as correlações entre as variáveis do processo (temperatura, tempo de residência e concentração de biomassa) e determinar a intensidade da influência dessas variáveis no processo SCWG;
- Investigar os efeitos das principais variáveis operacionais no rendimento, características dos produtos (sólido, líquido e gasoso) e eficiência do processo SCWG.

1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE

O texto da tese está estruturado em 5 capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma breve introdução sobre o tema de estudo, apontando a motivação para a realização desta pesquisa e também a delimitação dos objetivos a serem alcançados.

No segundo capítulo, apresenta-se a revisão bibliográfica, com enfoque no endocarpo do coco, suas características físico-químicas e aplicações sob o ponto de vista energético, além das aplicações da gaseificação da biomassa em água supercrítica, considerando o efeito dos parâmetros de processo e o emprego de nanocatalisadores à base de níquel.

O capítulo 3 destaca a metodologia aplicada na impregnação catalítica e caracterização físico-química das biomassas na ausência e impregnadas com catalisador, o planejamento experimental utilizado na MSR para realização dos testes de gaseificação em água supercrítica e os procedimentos envolvidos na quantificação e qualificação dos materiais gasoso, líquido e sólido produzidos.

Os resultados obtidos nas etapas de caracterização da biomassa e gaseificação em água supercrítica, bem como nas análises de composição e características dos produtos formados, são apresentados e discutidos no capítulo 4.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões resultantes da realização da presente tese e sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A CASCA DE COCO

A biomassa lignocelulósica, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, vem sendo bastante utilizada como fonte para a produção de diversos biocombustíveis. Por ser um recurso barato e renovável, possui um grande potencial para contribuir positivamente com o futuro do fornecimento de energia (De la Torre *et al.*, 2019).

A biomassa lignocelulósica disponível para a produção de energia pode ser classificada em biomassa florestal, biomassa de cultivo dedicado à produção de energia e biomassa residual (resíduos agroindustriais). O volume significativo e a preocupação com o descarte têm despertado o interesse no aproveitamento energético da biomassa residual, de modo que não sobrecarregue os aterros sanitários, propiciando a obtenção de energia renovável e sustentável, com menores custos. A redução da poluição ambiental e a proliferação de insetos e vetores associados à disposição e tratamento inadequados dos resíduos, como ocorre nos “lixões”, também é esperada. Entre os diversos tipos de biomassa residual, destaca-se a casca de coco, um resíduo gerado em quantidade expressiva e com bom potencial para conversão em energia e intermediários químicos.

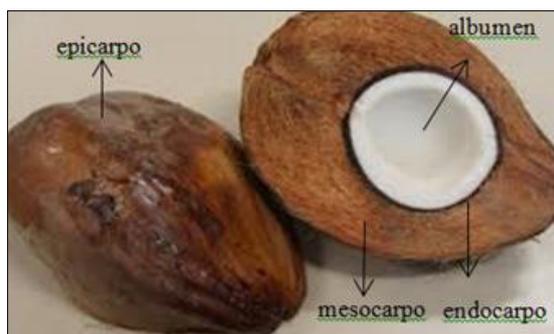
A produção de coco da baía (*cocos nucifera*) no Brasil está embasada em dois segmentos: (1) coco seco, destinado à indústria e (2) coco verde, destinado ao mercado da água de coco. Estima-se que 80 % da produção brasileira de coco, destina-se à indústria (Nunes, 2021). No caso do coco seco, a amêndoa (albúmen sólido) é a que possui interesse comercial e, sendo assim, as cascas, que representam cerca de 60% do peso bruto do fruto, são retiradas e descartadas na própria área de cultivo (ANEEL, 2002).

Com o aumento do cultivo e produção de coco ao longo dos anos, a quantidade de resíduos gerados aumentou drasticamente. O país se destacou como o quinto maior produtor mundial, totalizando 1.800.000 toneladas de frutos em 2022. A região Nordeste, sobretudo o estado da Bahia, liderou a produção nacional, contribuindo com 1.400.000 toneladas de cocos, dos quais 840.000 toneladas correspondem às cascas (IBGE, 2022). Dessa forma, esse estudo foi desenvolvido com foco no aproveitamento energético a partir da conversão desse resíduo de biomassa.

A casca de coco é composta pelas seguintes partes: o exocarpo ou epicarpo, que corresponde à superfície externa, cuja coloração depende do grau de maturação do fruto; o

mesocarpo, que constitui o revestimento intermediário fibroso e espesso da casca, formado por 70 % de fibras e 30 % de pó; e o endocarpo, que é o envoltório rígido de coloração escura que envolve a amêndoa. Segundo Raghavan (2010), o mesocarpo corresponde a porção de maior volume do fruto, com 52 %, seguido do endocarpo, com 24 %. Internamente, o fruto divide-se no albúmen sólido, parte branca comestível, e no produto líquido, que constitui a água de coco. Tal distribuição pode ser observada na Figura 1.

Figura 1. Estrutura do coco



Fonte: Marcelino *et al.*, (2017)

Pesquisas têm demonstrado o potencial das cascas de coco para diversas finalidades, como a elaboração de produtos para a construção civil, substratos agrícolas, material para adsorção e produção de nanopartículas (Hidayu e Muda, 2016; Joshua *et al.*, 2018; Neves *et al.*, 2021; Ikumapayi e Akinlabi, 2019). As fibras e o pó das cascas de coco podem ser empregados para fabricar materiais de jardinagem, produtos para artesanato e briquetes (Nunes *et al.*, 2020). Entretanto, estudos considerando o potencial energético desta biomassa também têm sido desenvolvidos. Sob essa perspectiva, os resíduos de coco possuem como vantagens a elevada disponibilidade, o baixo custo e a geração de baixas emissões de carbono. Devido ao seu alto teor de lignina, a casca de coco tem um maior poder calorífico, de em média 20 MJ/kg, quando comparada com outras biomassas agrícolas como a casca de arroz e folhas do coqueiro, o que torna essa fonte de biomassa atraente para o uso energético (Abrahim e Homenauth, 2019).

O conhecimento das características físico-químicas da biomassa é fundamental para o projeto de sistemas específicos que visam o seu aproveitamento energético. Estudos comparativos evidenciam características energéticas mais favoráveis ao endocarpo da casca de coco. Analisando o Poder Calorífico Superior (PCS), Dermibas (2004) observou que o mesocarpo apresentou um PCS de 18,24 MJ/kg, valor inferior ao do endocarpo (20 MJ/kg).

Thamizhvel *et al.* (2021) obtiveram, em seus experimentos, um valor de 18 MJ/kg para o PCS do endocarpo. Valor este superior a 15,11 MJ/kg, encontrado por Marcelino *et al.*, (2017) para o mesocarpo. Segundo Abraham e Homenauth (2019), os maiores teores de celulose e lignina, aliado ao menor teor de umidade, são apontados como os principais fatores que justificam o maior poder calorífico para o endocarpo. De fato, Marafon *et al.*, (2019) verificaram em seu estudo que o endocarpo possui 42,91 % de celulose, 16,76 % de hemicelulose e 30,95 % de lignina; enquanto o mesocarpo apresenta 35,52 % de celulose, 33,41 % de hemicelulose e 22,28% de lignina. Além disso, o teor de cinzas do mesocarpo (7,7 %) é significativamente superior ao do endocarpo (1,31%), o que diminui o seu PCS (Marafon *et al.*, 2019). Ainda segundo Marafon *et al.*, (2019), o mesocarpo e o endocarpo apresentam elevada relação C/N, inferindo-se um elevado tempo de decomposição natural desses materiais. O endocarpo apresenta maior relação C/N (143,2) do que o mesocarpo (94,3), o que se justifica pelas maiores concentrações de celulose e de lignina. Consequentemente, o tempo necessário para a degradação do endocarpo é maior, o que justifica a prioridade para o seu reaproveitamento.

A partir da análise das informações sobre a casca de coco, constata-se que, apesar das diversas formas de aproveitamento, a expressiva quantidade de cascas de coco geradas no país acaba sendo descartada na própria área de cultivo ou em áreas urbanas e aterros sanitários. A partir do conhecimento das propriedades físico-químicas é possível atestar o maior potencial do endocarpo para conversão energética quando comparado ao mesocarpo. Desta forma, foram abordados nesse trabalho apenas os aspectos relacionados ao aproveitamento energético do endocarpo do coco.

Pesquisas recentes vem sendo desenvolvidas sobre a conversão termoquímica da casca do coco em energia, principalmente via processos de pirólise e gaseificação tradicional. Alguns destes estudos abordam métodos para aprimorar a produção de bio-óleo a partir de diferentes métodos de pirólise e/ou emprego de catalisadores, como também o aproveitamento do produto líquido a partir da combustão em motores (Quan; Xu e Zhou, 2017; Wei *et al.*, 2020; Gowthaman; Thangavel, 2022). Outros autores têm investigado a obtenção, caracterização e formas de aproveitamento energético do biocarvão, sob condições controladas de pirólise (Castilla-Caballero *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2022; Yousefian *et al.*, 2023).

A obtenção do gás de síntese através da gaseificação do endocarpo tem sido também explorada na literatura. Os pesquisadores constataram, a partir da comparação com outras biomassas, que o endocarpo propiciou uma melhor performance durante a gaseificação em

termos de maior eficiência do processo e maior produção de gás (Venkatesh; Reddy e Kotari, 2017; Yahaya *et al.*, 2019). A co-gaseificação do endocarpo com outras biomassas foi também descrita por Inayat *et al.*, (2019); Akolgo *et al.*, (2021) e Sing e Sekhar (2016). Os autores concluíram que as diversas composições utilizadas, durante a mistura das biomassas, produziram bom desempenho na gaseificação. Entretanto, o endocarpo apresentou melhores resultados com maior concentração de espécies combustíveis e eficiência de conversão. Estas publicações consideram o emprego da tecnologia tradicional de gaseificação, que envolve a oxidação parcial sob elevadas temperaturas, em torno de 800 °C, utilizando ar ou vapor como agente de oxidação.

O aproveitamento energético do endocarpo a partir de rotas hidrotérmicas, como a gaseificação em água supercrítica (SCWG), ainda é pouco explorado. No trabalho desenvolvido por Nanda *et al.*, (2016a), ao comparar o endocarpo do coco com outras seis biomassas, os autores observaram o seu melhor desempenho quanto ao teor de H₂ no gás, rendimento e PCI (Poder Calorífico Inferior) do gás, para a SCWG catalíticas. Para eles, os elevados teores de carbono (49,5 %) e lignina (46 %), além do maior PCS (18,9 MJ/kg), explicam os melhores resultados obtidos para o endocarpo do coco. O efeito das condições operacionais temperatura, tempo de residência, concentração de alimentação da biomassa e o uso de catalisadores alcalinos foi também avaliado durante o processo SCWG. Wang *et al.*, (2021a) realizaram experimentos de gaseificação do endocarpo em água supercrítica com o intuito de produzir e caracterizar o biocarvão. Eles constataram que o biocarvão apresentou melhores características quando comparado com o obtido tradicionalmente por pirólise, como maior área específica da superfície e volume de poros.

Nesse contexto, a presente tese contribui com a literatura para o melhor entendimento do processo de gaseificação do endocarpo de coco em água supercrítica, explorando o efeito de diferentes condições operacionais na composição do gás e demais produtos, além da eficiência do processo.

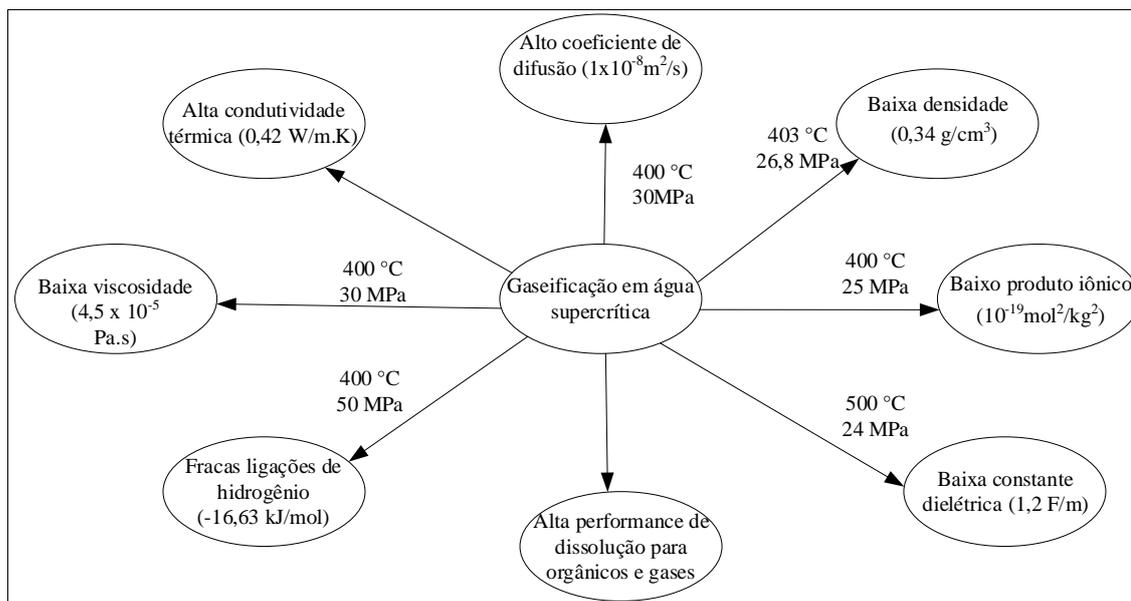
Na próxima seção, apresenta-se uma revisão crítica dos trabalhos recentes sobre gaseificação de biomassa em água supercrítica.

2.2.GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

A gaseificação de material orgânico em água supercrítica vem sendo investigada desde meados da década de 1970. Esta tecnologia é uma alternativa ao processo tradicional de gaseificação termoquímica, visando maior eficiência energética da biomassa, uma vez que a secagem, etapa que consome energia para o pré-tratamento da biomassa úmida, não é necessária. Autores têm apontado outros benefícios da SCWG comparada à gaseificação tradicional: produção de menores teores de alcatrão e carvão, facilidades na limpeza e separação de componentes do gás (Basu, 2018; Heidenreich; Muller e Foscolo, 2016). A SCWG é um processo hidrotérmico, já que o meio reacional é um sistema aquoso, nesse caso submetido a temperaturas e pressões acima do ponto crítico da água. Dependendo das condições operacionais, a conversão hidrotérmica pode ser classificada como carbonização, oxidação, liquefação ou gaseificação (Ciuta; Tsiamis e Castaldi, 2018).

A gaseificação hidrotérmica é ideal para o tratamento de matérias-primas com teor de umidade acima de 30%. O processo pode ser operado em condições subcríticas ($225 < T < 265$ °C e $2,9 < P < 5,6$ MPa) ou em condições supercríticas ($T > 374,29$ °C e $P > 22,089$ MPa). A gaseificação da biomassa em água supercrítica é normalmente realizada a temperaturas entre 400 e 700 °C e a uma pressão de até 30 MPa. Durante a transição da condição ambiente para a condição supercrítica, a água deixa de ser um bom solvente para espécies iônicas, em função da redução da sua constante dielétrica (Brunner, 2009). Dessa forma, a água supercrítica se torna um solvente eficiente para compostos orgânicos, o que propicia miscibilidade total com gases e hidrocarbonetos, favorecendo reações homogêneas com compostos orgânicos durante a gaseificação, sem a necessidade do uso de catalisadores (Ciuta; Tsiamis e Castaldi, 2018). Características da água, como densidade, constante dielétrica, produto iônico, viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de difusão e desempenho de dissolução, sofrem alterações significativas no estado supercrítico, como mostra a Figura 2.

Figura 2. Características da água supercrítica.



Fonte: Adaptado de Wei *et al.*, (2021); Chen *et al.*, (2021).

A constante dielétrica da água é uma medida da sua polaridade, decorrente da interação entre as pontes de hidrogênio nas moléculas de água, que diminui com o aumento da temperatura e pressão. À medida que ocorre o rompimento das pontes de hidrogênio, a permissividade diminui e a água supercrítica se torna um solvente apolar, permitindo a miscibilidade com gases, hidrocarbonetos leves e substâncias aromáticas (Okolie *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2021).

A dissolução de componentes em água supercrítica é também influenciada pelo valor do produto iônico. Quando a água está próxima do ponto crítico, a força do produto iônico (K_w) é cerca de três ordens de grandeza maior quando comparado com suas condições normais ($T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$). O aumento no valor da constante iônica significa que a água pode se comportar como um catalisador ácido ou básico devido à maior concentração de íons $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$. Entretanto, quando acima da temperatura crítica, o valor do produto iônico diminui, o que torna a água supercrítica um meio impróprio para reações iônicas. Nestas condições, as reações de radicais livres são dominantes, contribuindo para uma melhor dissolução de compostos orgânicos complexos e conversão de subprodutos intermediários em gases (Okolie *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2021).

A densidade, viscosidade e difusividade da água, sofrem alterações significativas em condição supercrítica, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades da água nos estados supercrítico e líquido.

Estado do fluido (água)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (Pa.s)	Difusividade (m ² /s)
Supercrítico	0,1-0,8	0,00004 – 0,0001	1 x 10 ⁻⁸ m ² /s - 1 x 10 ⁻⁷ m ² /s
Líquido	1	0,0005 – 0,001	1 x 10 ⁻⁹ m ² /s

Fonte: Adaptado de Hitchen e Dean (1993).

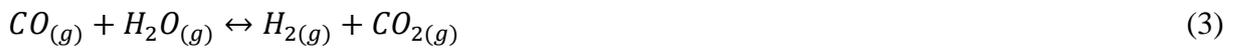
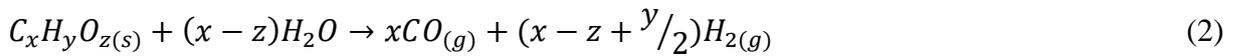
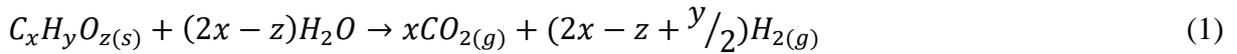
Conforme o apresentado na Tabela 1, a densidade da água supercrítica é menor que a da água no estado líquido. Em condições supercríticas a densidade da água é aproximadamente 90% menor que em condições atmosféricas devido à maior distância entre as moléculas e a presença de menos pontes de hidrogênio (Correa e Kruse, 2018). A interação das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água torna-se mais fraca e diminui com o aumento da temperatura e pressão. Quase 70% das pontes de hidrogênio se quebram sob condições supercríticas (Chen *et al.*, 2021).

A água supercrítica possui ainda excelentes propriedades de transporte. Os baixos valores da viscosidade e tensão superficial (cerca de 0,07 a 373 °C) associados ao seu elevado coeficiente de difusão, como mostra a Tabela 1, permitem a penetração mais fácil nos poros da biomassa, o que torna as reações mais rápidas (Basu, 2018).

Segundo Basu (2018), a condutividade térmica na água supercrítica é menor do que na água subcrítica porque o espaço intermolecular da água na condição supercrítica é maior que o observado para o estado líquido. Por isso, um aumento na condutividade foi observado por eles, à medida que o fluido se aproximou das condições críticas. Os autores explicaram que isso pode ter ocorrido devido à maior agitação das moléculas durante a mudança de estado líquido da água para a fase intermediária gás-líquida característica da região supercrítica. Entretanto, acima do ponto crítico, o valor da condutividade térmica diminui rapidamente com o incremento da temperatura.

Durante a gaseificação da biomassa em água supercrítica, um conjunto de reações químicas complexas ocorrem, entre as quais as reações de hidrólise, polimerização e craqueamento. O primeiro tipo de reação, consiste na hidrólise de uma cadeia longa de moléculas em compostos intermediários, como, por exemplo, a degradação da lignina presente na biomassa em compostos fenólicos. Através das reações de hidroxigenação, compostos fenólicos são convertidos em aromáticos, cuja elevada concentração conduz às reações de

polimerização, favorecendo a produção de coque durante o processo. As reações de desidratação, decomposição, descarboxilação e despolimerização integram a etapa de craqueamento, que efetivamente contribuem na promoção do processo de gaseificação a partir da produção de maiores rendimentos de gás (Wang *et al.*, 2023). Entretanto, segundo Heeley *et al.*, (2024) e Chen *et al.*, (2021), as principais reações envolvidas na gaseificação da biomassa em água supercrítica são as reações de reforma, deslocamento gás-água e metanação, representadas pelas equações (1) ou (2), (3), e (4) ou (5), respectivamente:



onde: *C, H e O* correspondem a composição elementar da biomassa (teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente); *x, y e z* são os índices da fórmula química da biomassa.

A reforma a vapor é uma reação endotérmica, cujos produtos de degradação da biomassa, como os fenólicos, reagem com a água supercrítica e se decompõem em CO, CO₂ e H₂ (Reddy *et al.*, 2014). A reação de deslocamento gás-água é exotérmica. Embora a água seja um componente estável, a redução do CO é intensificada pelas suas propriedades redutoras, especialmente sob altas temperaturas e na presença de catalisadores. Ao mesmo tempo, elevadas quantidades de água promovem o deslocamento do equilíbrio da reação na direção positiva, assim o CO pode reagir com a água para produzir CO₂ e H₂ (Wang *et al.*, 2023). A reação de metanação é um processo no qual o CO reage com H₂ para formar CH₄. O poder calorífico do gás obtido pode aumentar a partir dessa reação, que é uma reação exotérmica típica (Chen *et al.*, 2021).

A partir das diversas reações que ocorrem durante a gaseificação em água supercrítica, são obtidos componentes nas fases gasosa, líquida (orgânica e aquosa) e sólida (carvão). Os produtos gasosos são normalmente identificados por cromatografia gasosa e consistem principalmente de H₂, CO₂, CH₄, CO e compostos C₂–C₄. Já os produtos aquosos, geralmente

constituídos por ácidos carboxílicos, furfurais, fenóis e aldeídos, são analisados via teste de carbono orgânico total, cromatografia líquida de alta eficiência ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Poucos estudos quantificam e analisam os produtos sólidos gerados na gaseificação em água supercrítica (Okolie, 2021; Lee, Conradie e Lester, 2021). O carvão obtido geralmente é caracterizado em função da sua composição química (análise elementar) ou determinação da sua estrutura morfológica (análise de difração de raios X).

O rendimento e composição dos produtos gerados são influenciados por características da biomassa e fatores operacionais. Na próxima seção, são apresentados os principais parâmetros de processo e de composição da biomassa, apontados na literatura como os mais impactantes na gaseificação em água supercrítica.

2.2.1. Parâmetros de processo

A Tabela 2 apresenta algumas das publicações sobre gaseificação de biomassa em água supercrítica, a partir de 2016.

Tabela 2. Artigos publicados sobre a gaseificação de biomassa residual em água supercrítica a partir de 2016.

Fonte de alimentação (biomassa)	Tipo de reator/capacidade	Condições operacionais estudadas	Referências
Resíduos de canola	Reator tubular em aço inoxidável (batelada)/5 mL	Temperatura: 350 a 500°C; Pressão: 23 a 25 MPa; Tempo de residência: 20 a 80 min; Concentração de alimentação da biomassa: 10 a 25 %.	Khandelwal <i>et al.</i> , (2024)
Algas	Reator autoclave em aço inoxidável (batelada)/100 mL	Temperatura: 400 a 500°C; Pressão: 25 a 28 MPa; Tempo de residência: 30 a 120 min; Adição de catalisadores: KOH, Ni, K ₂ CO ₃ , AlCl ₃	Gong <i>et al.</i> , (2023)
Casca de amêndoa, casca de noz, palha de cevada, talo de canola, palha de arroz e palha de trigo	Reator tubular em aço inoxidável (batelada)/23mL	Temperatura: 440°C; Pressão: 25 Mpa; Concentração da mistura de alimentação: 1 %; Tempo de residência: 15 min	Salimi <i>et al.</i> , (2016)

Palha de trigo, casca de noz, casca de amêndoa	Reator tubular em aço inoxidável (batelada)/26mL	Temperatura: 440°C; Pressão 25 Mpa; Concentração da mistura de alimentação: 1 %; Tempo de residência: 0 a 30 min	Safari <i>et al.</i> , (2016)
Serragem, grãos de malte	Reator autoclave em liga níquel-cromo, em aço inoxidável e em cerâmica (batelada)/24 mL	Temperatura: 400°C; Pressão: 30 Mpa; Concentração da mistura de alimentação: 15 %; Tempo de residência: 16 h	Castello <i>et al.</i> , (2017)
Casca de aloe vera, casca de banana, casca de coco, casca de limão, casca de laranja, casca de abacaxi, bagaço de cana de açúcar	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/33mL	Temperatura: 400 a 600 °C; 1 a 2% de catalisador (NaOH/K ₂ CO ₃); Pressão: 24 Mpa; Proporção água/biomassa: 1:5; Tempo de residência: 15 a 45 min	Nanda <i>et al.</i> , (2016a)
Pinha	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/33 mL	Temperatura: 300 a 550 °C; 30% de catalisador (KOH, NaOH e Na ₂ CO ₃); Pressão: 22 Mpa; Concentração de alimentação da biomassa: 10 a 25 %; Tempo de residência: 15 a 60 min	Nanda <i>et al.</i> , (2017)
Serragem do álamo branco	Reator autoclave em aço inoxidável (batelada)/100mL	Temperatura: 300 a 600 °C; 1,2g de biomassa+ 15mL de água; 0,12g de K ₂ CO ₃ como catalisador; Pressão: 24 a 45 Mpa; Taxa de aquecimento: 10 a 15 °C/min; Tempo de residência: 60 min	Gokkaya <i>et al.</i> , (2020)
Madeira, palha de trigo	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/33mL	Temperatura: 300 a 500 °C; Razão biomassa/água: 1,8g de biomassa+ 9mL de água e 0,9 g de biomassa + 9mL de água; Emprego da biomassa impregnada com nanocatalisadores de Níquel; Pressão: 24 Mpa; Tempo de residência: 15 a 45 min	Nanda <i>et al.</i> , (2016b)
Polpa de frutas	Reator em liga níquel-cromo(batelada)/200mL	Temperatura: 400 a 600 °C; Razão biomassa/água: 2,5 a 10 %; Emprego de 0 a 40 % de catalisador Ru/carvão ativado; Tempo de residência: 0 a 60 min	Elif e Nezihe, (2016)
Palha de trigo	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/33mL	Temperatura: 300 a 550 °C; Concentração de alimentação da biomassa:20 a 35 %; Tempo de residência: 40 a 70 min; Pressão: 22 Mpa; Catalisadores usados: 5 % Ru/Al ₂ O ₃ ou Ni/Si-Al ₂ O ₃	Nanda <i>et al.</i> , 2018

Pseudocaule da banana	Reator tubular em liga níquel-cromo (batelada)/25mL	Temperatura: 300 a 600 °C; Razão biomassa/água:1:10; Tempo de residência: 60 min; Pressão: de 22 e 25 Mpa; emprego de biomassa impregnada com nanopartículas de Ni, Fe e Ru	Kumar e Reddy, (2020)
Bagaço de cana de açúcar e cascas de mosambi	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/20 mL	Temperatura: 300 a 500 °C; 1:8 a 1:2 proporção da biomassa impregnada com nanopartículas de níquel/água; Tempo de residência: 50 min; Pressão: de 22 a 25 MPa	Kumar e Reddy, (2019)
Glicose	Reator tubular de quartzo (batelada)/20 mL	Temperatura: 400 a 500 °C; Pressão: 45 Mpa; Tempo de residência: de 20 e 300 s; Concentração de alimentação de biomassa: de 2.5 a 10%; biomassa impregnada com nanopartículas de níquel	Huang <i>et al.</i> , (2019)
Lodo de esgoto	Reator hastelloy (batelada)/500 mL	Temperatura: 380 a 460 °C; concentração de alimentação biomassa/água: 5 a 30%; adição de 1 a 8 % de carvão ativado como catalisador; Tempo de residência: 60 min; Pressão: de 26 a 28 MPa	Hantoko <i>et al.</i> , (2019)
Bagaço de cana de açúcar	Reator tubular em liga níquel-cromo(batelada)/10mL	Temperatura: 600 a 750 °C; Pressão: de 23 a 25Mpa; Concentração de alimentação biomassa/água: 3 a 12%; Tempo de residência: 5 a 20 min; 20% de catalisadores (Raney-Ni, K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃)	Cao <i>et al.</i> , (2018)
Resíduos de alimentos	Micro reator tubular de quartzo (batelada)	Temperatura: 650 a 850 °C; Tempo de residência: 5 a 15 min; Concentração da alimentação de biomassa: 5 a 15 %	Chen <i>et al.</i> , (2020)
Chips de eucalipto	Reator autoclave hastelloy (batelada)/75 mL	Temperatura: 400 a 500 °C; Taxa de aquecimento: 20°C/min; Tempo de residência: 30 a 60 min; Pressão: 20 a 30 Mpa; emprego de 1 e 2 g de catalisador, NiFe ₂ O ₄	Borges <i>et al.</i> , (2019)
Palha de trigo	Micro reator tubular de quartzo (batelada)	Temperatura: 500 a 750 °C; Tempo de residência: até 60 min; Pressão: 23 Mpa; Concentração de alimentação de biomassa: de 1 a 9%.	Wang <i>et al.</i> , (2021b)
Lodo úmido de tratamento biológico, efluentes industriais, têxteis e de couro	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/50 mL	Temperatura: 400 a 550 °C; Tempo de residência: 1 a 30 min; Pressão: 19 a 30 Mpa; Concentração de alimentação de 10% de biomassa; Emprego de catalisadores KOH e dolomita	Yildirim e Ballice (2019)
Polpa de frutas	Reator em liga níquel-cromo(batelada)/200mL	Temperatura: 400 a 600 °C; Tempo de residência: 30 a 180 min; Pressão: 27 Mpa; Concentração de alimentação de biomassa: de 2,5 a 10%; Emprego de catalisador KOH, (até 30%)	Demirel; Erkey; Ayas (2021)

Resíduos de alimentos	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/50 mL	Temperatura: 400 a 450 °C; Tempo de residência: 20 a 60 min; Pressão: 25 Mpa; Concentração de alimentação de biomassa: 5%; Emprego de catalisadores NaOH, NaHCO ₃ e NaCl	Su <i>et al.</i> , (2020)
Lodo de esgoto	Reator tubular de aço inoxidável (contínuo)	Temperatura: 500 a 600 °C; Tempo de residência: 5 a 60s; Pressão: 25 MPa	Amrullah e Matsumura (2018)
Lodo de esgoto	Reator tubular de aço inoxidável (contínuo)/3L	Temperatura: 450 a 650 °C; Concentração de alimentação de biomassa: 1 a 2%; Pressão: 25 Mpa; 2 % de catalisador KOH	Adar; Ince; Bilgili (2020)
Casca de coco	Reator em liga níquel-cromo(batelada)/10,8mL	Temperatura: 650 °C; Tempo de residência: 0 a 60min; Concentração de alimentação de biomassa: 10%; Emprego de K ₂ CO ₃ como catalisador	Wang <i>et al.</i> , (2021a)
Resíduos de cozinha	Reator hastelloy (batelada)/200 mL	Temperatura: 360 a 480°C; Tempo de residência: entre 10 e 20 min; Pressão: 28 Mpa; Emprego de Ni-Cu/Al ₂ O ₃ , com concentrações de Cu entre 0 e 10%	Liu <i>et al.</i> , (2022)
Resíduos de alimentos	Reator hastelloy (batelada)/200 mL	Temperatura: 500 °C; Tempo de residência: 60 min; Pressão: 28 Mpa; Concentração da alimentação de biomassa: 10%; Concentração de NaCl: até 6%	Yan <i>et al.</i> , (2021)
Resíduos de alimentos	Reator hastelloy (batelada)/200 mL	Temperatura: de 300 a 500 °C; Tempo de residência: 20 a 70 min; Adição de 0,5 a 3,5 % de carvão ativado; Pressão: 28 MPa	Yan <i>et al.</i> , (2020)
Esterco de cavalo	Reator contínuo/600 mL	Temperatura: 560 °C; Tempo de residência: 15 a 65 min; Adição de 150 mg/L de LiOH; Pressão: 25 MPa	Xie; Zheng; Gao (2022)
Resíduos do moinho de azeite	Reator tubular de aço inoxidável (batelada)/47 mL	Temperatura: 530 °C; Tempo de residência: 20 min; Pressão: 23Mpa; Emprego de catalisadores (KOH, K ₂ CO ₃ , NaOH, Na ₂ CO ₃)	Casademont <i>et al.</i> , (2018)
Lodo de esgoto	Reator de leito fluidizado (contínuo)	Temperatura: 480 a 540 °C; Pressão: 25 Mpa; Concentração de alimentação de biomassa : 10 %	Chen <i>et al.</i> , (2022)
Talo de milho	Reator tubular de quartzo	Temperatura: 500 a 800 °C; Tempo de residência: 1 a 15 min; Pressão: 23 Mpa; Concentração de alimentação de biomassa: 1 a 9 %	Wang <i>et al.</i> , (2020)

De acordo com as informações da Tabela 2, é possível observar que os parâmetros operacionais mais estudados são: temperatura, tempo de residência e concentração da biomassa,

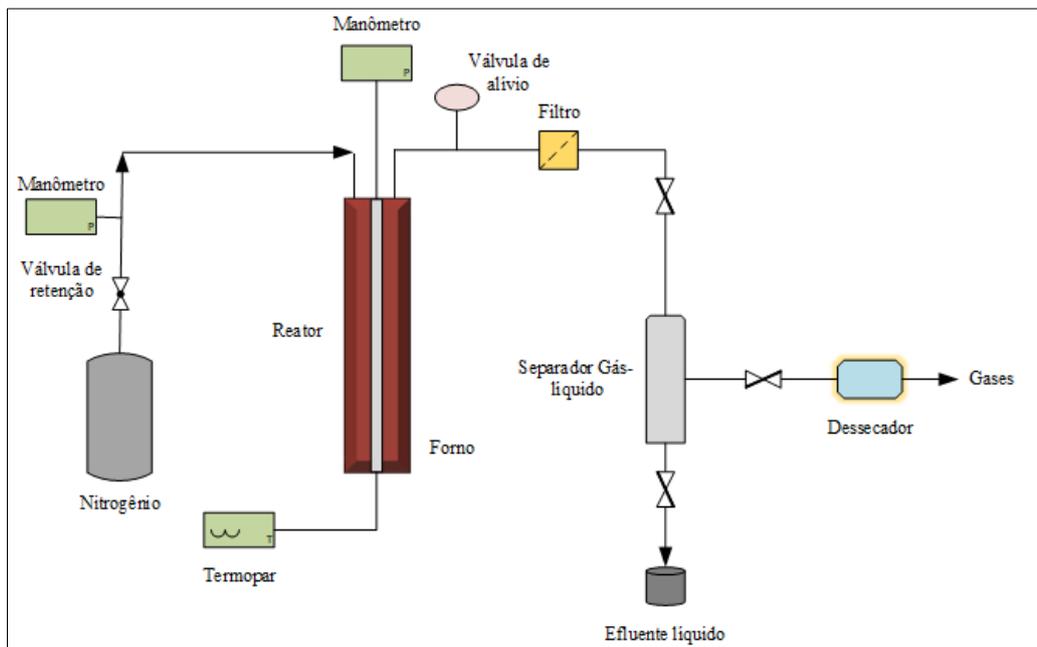
e emprego de catalisadores. Diferentes configurações experimentais, considerando o processo em batelada ou modo contínuo, com diferentes tipos de reatores e materiais, foram também utilizadas. Além disso, diferentes tipos de biomassa podem contribuir para a obtenção de resultados diversos quanto à composição dos produtos e eficiência do processo, para os mesmos parâmetros da gaseificação, o que ressalta a relevância das propriedades da biomassa. Desta forma, tais aspectos são discutidos de forma mais abrangente na seção a seguir.

2.2.1.1. Efeito do modo de operação dos reatores de SCWG

O tipo de reator é um fator de forte influência na gaseificação em condições supercríticas. Segundo a literatura, diferentes configurações de reatores podem ser aplicadas neste processo, o que inclui os reatores descontínuos (em batelada) e os contínuos.

Os estudos apresentados na Tabela 2 envolvem, em sua maioria, o processo em batelada, ocorrendo em reatores de aço inoxidável, cujas capacidades variam entre 10 mL e 3 L. O modo de operação em batelada é esquematizado na Figura 3.

Figura 3. Esquema típico de um aparato experimental de gaseificação em água supercrítica em batelada.



Fonte: Adaptado de Nanda *et al.*, (2016a).

Inicialmente, a biomassa é alimentada no reator junto com o catalisador, se for o caso, e água destilada. O reator é purgado com gás inerte, N₂ ou argônio, até atingir a pressão desejada. Durante a corrida experimental, o reator é aquecido em uma fornalha elétrica por conforme o tempo de residência, temperatura e pressão, todas monitorados por cronômetro, termopar e manômetro, respectivamente. Os produtos liberados seguem para um filtro, para remoção dos componentes sólidos mais finos, e depois para um condensador, onde são resfriados, e separados. A fase líquida é coletada no fundo do condensador enquanto a fase gasosa (não condensável) é direcionada para um dessecador, para remoção de umidade. Amostras de ambas as fases são retiradas para as análises de caracterização *off-line*.

O tipo do material de construção do reator a ser utilizado para gaseificação em água supercrítica é também um aspecto relevante, uma vez que a parede do reator pode apresentar atividade catalítica, influenciando assim nas características e no rendimento do gás. Além disso, os reatores são passíveis de corrosão. Para Lee; Conradie e Lester (2021), algumas ações podem combater esse problema, como o emprego de catalisadores, que auxilia na redução das temperaturas de operação, e práticas de pré-tratamento da biomassa, que contribuem com a remoção de compostos alcalinos presentes.

Castello; Kruse e Fiori (2013), em um estudo comparativo sobre o efeito do material de construção do reator no processo SCWG, constataram que o uso do aço inoxidável levou à obtenção dos maiores teores de H₂ no gás, o que se explica pela habilidade deste material metálico em catalisar as reações de deslocamento gás-água. Aliado a esse benefício está o baixo custo do aço inoxidável em relação aos demais, o que torna o seu uso mais atrativo (Lee; Conradie; Lester, 2021).

O emprego de reatores em aço inoxidável, operando em batelada, tem mostrado relevância para estudos sobre a gaseificação em água supercrítica em escala de bancada (Lee; Conradie e Lester, 2021). Reatores com operação em batelada são mais simples, pois seu funcionamento não requer o uso de bombas de alta pressão e pode operar com qualquer tipo de biomassa (Basu, 2018; Heidenreich; Muller; Foscolo, 2016). Entretanto, com o aumento da escala de processo, o modo de operação contínuo pode tornar-se mais adequado em função dos menores custos operacionais associados. Considerando o processo de gaseificação da biomassa sólida, aspectos como a logística, sazonalidade e transporte de matéria prima, devem ser previamente avaliados, para a partir de então, optar pelo modo mais adequado de operação.

Considerando o aspecto exploratório e a escala de bancada para o estudo proposto nessa tese, optou-se por um aparato experimental com um reator tubular de aço inoxidável operado em batelada. Logo, o estudo do processo SCWG do endocarpo da casca de coco aqui proposto buscou elucidar os efeitos individuais dos parâmetros de processo na obtenção e características dos produtos, com a utilização do reator em batelada.

2.2.1.2. Efeito da composição e propriedades da biomassa

Conforme observado na Tabela 2, cascas, talos e palhas de vegetais, materiais florestais, rejeitos animais, resíduos da indústria e de alimentos, além do lodo de esgoto, estão entre as principais fontes de biomassa utilizadas no processo de gaseificação em água supercrítica, com foco na obtenção do produto gasoso. As propriedades, bem como a composição da biomassa, são fatores importantes que afetam a composição e propriedades dos produtos obtidos.

Estudos envolvendo diferentes tipos de biomassa têm sido desenvolvidos. Ao comparar a casca de coco com outras seis biomassas, Nanda *et al.*, (2016a) observaram que a SCWG usando catalisadores levou ao maior teor de H₂, rendimento e PCI do gás obtido. Os elevados teores de carbono (49,5 %) e lignina (46 %), além do PCS (18,9 MJ/kg), favoreceram a casca de coco em comparação às demais. Kumar e Reddy (2019), Salimi *et al.*, (2016) e Safari *et al.*, (2016) também constataram o efeito positivo dos maiores poder calorífico e teores de hidrogênio, celulose e hemicelulose da biomassa, no teor de H₂ e rendimento total do gás obtido na SCWG. Segundo esses autores, o elevado teor de lignina não é favorável, pois esta possui uma estrutura molecular mais complexa do que a celulose e a hemicelulose. Logo, a decomposição da lignina é mais difícil, o que requer mais tempo e maiores temperaturas para que o processo de complete. Porém, segundo Lee; Conradie e Lester (2021), nas temperaturas acima de 600 °C e na presença de catalisadores, o efeito negativo do maior teor de lignina pode ser reduzido, visto que sua degradação é facilitada.

Além da composição, o tamanho das partículas de biomassa possui influência importante sobre o desempenho de processos termoquímicos de conversão. Estudos têm relatado o efeito deste parâmetro em processos de pirólise, combustão e gaseificação tradicional. Entretanto, para a gaseificação em água supercrítica, nota-se que não há muitas pesquisas abordando esse aspecto. Conforme os estudos apresentados na Tabela 2, pode-se dizer que, de modo geral, o diâmetro das partículas da biomassa alimentada não excedeu 1

mm. Borges *et al.*, (2019) utilizaram a biomassa do eucalipto com 0,71 mm de diâmetro em seus experimentos. Cao *et al.*, (2018), Salimi *et al.*, (2016) e Safari *et al.*, (2016) consideraram um diâmetro ainda menor (0,15 mm) para as partículas de biomassa. Sabe-se que partículas com granulometria reduzida apresentam maior porosidade e, portanto, superfície de contato, o que favorece a exposição ao ambiente de reação, permitindo menores resistências à transferência de calor e massa na SCWG. Desta forma, a conversão da biomassa em gás, é favorecida. Assim, o endocarpo de coco utilizado nesse trabalho teve sua granulometria reduzida, considerando os valores preconizados na literatura, de modo a permitir uma maior eficiência no processo de conversão termoquímica.

A fração de sólidos presentes na biomassa tem também um efeito importante na SCWG. Conforme os estudos apresentados na Tabela 2, altas concentrações de biomassa apresentam impacto negativo na gaseificação em água supercrítica, em função dos decréscimos obtidos na eficiência da gaseificação e também no rendimento de gás obtido.

Segundo análise do conteúdo das publicações pesquisadas, constatou-se que foram consideradas concentrações de alimentação de biomassa de até 35%. Nanda *et al.*, (2018) observaram que o aumento da concentração de biomassa de 20 a 35 % provocou decréscimos na eficiência da gaseificação, como também no rendimento total de gás e nos teores de H₂ e CO₂. Demirel; Erkey e Ayas (2021) fizeram relatos semelhantes para aumentos na concentração de biomassa entre 2,5 e 10 %, durante a gasificação em água supercrítica. Eles observaram reduções nas concentrações de H₂, CO₂ e incremento no teor de CH₄. Segundo Wang *et al.*, (2020), a alta concentração de biomassa favorece a reação de metanação, o que justifica o maior rendimento de CH₄ nestas condições. Entretanto, a redução na atividade da reação de deslocamento gás-água, cuja presença de água é fundamental, é a principal razão para a queda nos rendimentos de H₂ e CO₂ (WANG *et al.*, 2020). Okolie *et al.*, (2019) ressaltam que, sob baixas concentrações de sólidos, os teores de H₂ e CO₂ aumentam devido ao aumento da eficiência de conversão decorrente da maior presença de água. Pois, desta forma, as propriedades de solvatação da água são melhoradas. Assim, interações entre altas temperaturas e baixas concentrações de biomassa caracterizam reduções na densidade da água, constante dielétrica e formação de produto iônico, além de contribuir com o aumento do potencial de solubilidade e formação de radicais livres. Por isso, sob baixas concentrações, a baixa densidade da água permite um maior craqueamento térmico e, portanto, uma melhor conversão da biomassa em gás, aumentando os rendimentos de H₂ (Nanda *et al.*, 2018; Okolie *et al.*, 2019).

A diminuição do rendimento de gás com o aumento da concentração de biomassa pode ser explicada pelo tempo de reação insuficiente e pela menor quantidade de água disponível para a ocorrência das reações de gaseificação em água supercrítica. O que comprova que a água atua não apenas como um meio de reação, mas também como um reagente que contribui com o teor de hidrogênio. Além disso, à medida que a concentração aumenta, a interação entre a biomassa e a água em estado supercrítico se torna difícil, o que promove a formação de compostos complexos, mais difíceis de serem gaseificados. Nestas condições, o tempo de residência deve ser maior para permitir que as reações envolvidas na gaseificação ocorram de forma mais eficiente. Outra consequência importante diz respeito à redução da eficiência do processo. O emprego de maior concentração de biomassa, contribui para que alguns sais naturalmente presentes, que são insolúveis em água supercrítica, precipitem durante o processo, levando ao entupimento do reator. Além disso, maior quantidade de biomassa significa a geração de mais cinzas, o que também pode levar ao entupimento indesejável nas instalações (Chen *et al.*, 2022; Yan *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021b).

Assim, admitindo que altas concentrações de alimentação de biomassa não favorecem a ocorrência das reações principais da gaseificação em água supercrítica, e considerando a relação existente com os demais fatores de processo, como o tempo de residência e temperatura, avaliou-se o efeito da variação deste parâmetro no rendimento e características dos produtos obtidos na SCWG. Considerou-se, na presente tese, a faixa de alteração entre 20 e 30% da concentração em massa, do endocarpo da casca de coco.

2.2.1.3. Efeito da Temperatura

A temperatura é apontada como o fator de maior impacto nos resultados da SCWG. De acordo a Tabela 2, percebe-se que os autores utilizaram faixas de temperaturas variando entre 400 e 850 °C em suas pesquisas. Entretanto, na maioria, a temperatura final ficou em torno de 600°C. É possível afirmar que mudanças de temperatura produzem efeitos importantes no rendimento, na distribuição dos produtos e na eficiência da gaseificação em água supercrítica.

Gokkaya *et al.*, (2020) relataram aumento no rendimento de gás de 24,8 para 70,4 %, ao elevar a temperatura de 300 para 600 °C. Borges *et al.*, (2019) constataram que, ao aumentar a temperatura de 400 para 500 °C, o rendimento de gás foi máximo a 500 °C (66%). Elif e Nezihe (2016) destacam que a redução das quantidades de carvão e de produtos solúveis em

água, sob elevadas temperaturas, contribuem para a obtenção de maior rendimento de produtos gasosos. Segundo Nanda *et al.*, (2016a), em temperaturas acima do ponto crítico da água, o mecanismo do produto iônico é reduzido, o que favorece o mecanismo de radicais livres, estimulando a decomposição da biomassa, resultando conseqüentemente em maior rendimento de gás. Além disso, considerando que a maioria das reações envolvidas na gaseificação em água supercrítica é endotérmica, a elevação da temperatura favorece a obtenção de maior rendimento de gás, de acordo com o princípio de Le Chatelier (Cao *et al.*, 2018).

A composição do produto gasoso também é alterada pelo aumento da temperatura durante a SCWG. Chen *et al.*, (2022) perceberam em seus experimentos que, aumentando a temperatura de 480 para 540 °C, foram obtidos maiores rendimentos de H₂, CH₄ e CO₂, enquanto a concentração de CO sofreu pouca alteração. Su *et al.*, (2020) também notaram a mesma tendência com o aumento da temperatura do processo de 450 para 500 °C.

Geralmente, altas temperaturas maximizam a eficiência da gaseificação e aumentam os rendimentos de H₂ (Basu, 2018). Reações de reforma e de deslocamento gás-água são as principais rotas de produção de H₂ a partir de biomassa em condições supercríticas. A fraca natureza exotérmica da reação de deslocamento gás-água torna-se dominante com o aumento da temperatura. Isso resulta no aumento das concentrações de H₂ e CO₂, diminuindo o rendimento de CO (Basu, 2018). Entretanto alguns autores tem observado maiores concentrações de CO₂ sob temperaturas pouco acima dos 374 °C (Wang *et al.*, 2020; RUYA *et al.*, 2020). Segundo eles, isso ocorre como uma consequência da promoção das reações de descarboxilação de ácidos orgânicos sob essas condições. Com o aumento de temperatura, a água torna-se um potente agente de oxidação, o que favorece as reações de radicais livres, ocasionando a redução da concentração de CO₂ no produto gasoso. Além disso, sob elevadas temperaturas, as taxas de produção de H₂ e CH₄ são maiores que para o CO₂. O aumento de temperatura favorece também as reações de metanação do CO₂ e CO, o que permite a redução dos teores desse componentes e conseqüentemente, a obtenção de um maior teor de CH₄ no gás (Yildirim e Ballice, 2019).

Incrementos de 62, 23,5 e 109 % na eficiência de gaseificação, gaseificação do carbono, e gaseificação do hidrogênio, respectivamente, foram reportados por Elif e Nezihe (2016), com o aumento da temperatura de 400 para 600 °C. Kumar e Reddy (2020) relataram resultados semelhantes ao observarem o aumento no rendimento global de gás (de 5,09 para 27,6 mmol/g) e na eficiência de gaseificação do carbono (26 para 74 %) ao elevar a temperatura

de 300 para 500 °C. Demirel; Erkey e Ayas (2021) também notaram aumentos nas eficiências de gaseificação do carbono e do hidrogênio, até 55 e 124 %, respectivamente, quando a temperatura foi aumentada de 400 a 600°C.

A eficiência da gaseificação é medida em termos das concentrações de hidrogênio ou carbono na fase gasosa como uma fração da biomassa original. Basu (2018) constatou que as eficiências de conversão do carbono e do hidrogênio, aumentaram continuamente com o acréscimo de temperatura, atingindo cerca de 100 e 158 %, respectivamente, sob temperaturas acima de 700 °C. Segundo o autor, a elevada eficiência de gaseificação do hidrogênio, indica que a água atua não apenas como um meio de reação, mas também como um reagente na SCWG. Amrullah e Matsumura (2018) reportaram que as velocidades das reações de gaseificação são aceleradas com o aumento da temperatura, o que contribui para aumentar as eficiências do processo. O aumento nas eficiências de gaseificação do hidrogênio e do carbono é um resultado dos elevados teores de hidrogênio e metano no gás e da maior conversão do carbono, sob elevadas temperaturas.

Na literatura, constatou-se que o emprego de temperaturas elevadas, em torno de 600°C, favorece a gaseificação em água supercrítica devido ao aumento no rendimento de produto gasoso, além da maior qualidade do gás, em função do maior teor de H₂, e de permitir a obtenção de maiores eficiências no processo. Entretanto, outros fatores do processo, como o emprego de catalisadores, propriedades e concentração da biomassa, bem como o tempo de reação, precisam ser analisados conjuntamente para que sejam selecionadas as melhores condições de processo. Desta forma, adotou-se neste trabalho a faixa de temperatura entre 400 e 500 °C, para permitir um melhor estudo da influência deste parâmetro operacional no rendimento e características dos produtos obtidos a partir da gaseificação do endocarpo de coco em água supercrítica.

2.2.1.4. Efeito do tempo de residência

O tempo no qual os reagentes permanecem dentro do reator é conhecido como o tempo de residência. Segundo Liu *et al.*, (2022), o efeito produzido através das variações no tempo de residência é menos significativo que o observado para mudanças de temperatura, por exemplo. No entanto, este é um parâmetro importante cujo efeito deve ser avaliado em conjunto com os demais fatores experimentais.

Conforme os estudos apresentados na Tabela 2, para o processo em batelada, considera-se o tempo de residência em minutos, enquanto que para o processo contínuo, estabelece-se o tempo de residência em segundos. Considerando o procedimento experimental em batelada, foram estabelecidos intervalos entre 1 e 180 min para a avaliação dos efeitos do tempo de residência na obtenção do gás, sendo que majoritariamente foram empregados valores de até 70 minutos.

Nanda *et al.*, (2018) perceberam em seu estudo, que elevando o tempo de residência de 40 para 70 min, durante a gasificação em água supercrítica, houve um aumento no teor de H₂, até os 60 min de reação. Em seguida, verificou-se uma redução a 70 min. Os autores também observaram decréscimo na produção de CO, quando o tempo de residência aumentou. Okolie (2021) também percebeu decréscimo na produção de H₂ quando o tempo de reação foi alterado de 15 para 60 min. O decréscimo no teor de CO tem sido também relatado por outros autores, como uma consequência do aumento do tempo de residência durante a SCWG (Chen *et al.*, 2020; Cao *et al.*, 2018). Entretanto, pesquisas tem mostrado aumentos nas concentrações de CO₂ e CH₄, produzidos a partir de acréscimos no tempo de residência (Okolie, 2021; Nanda *et al.*, 2018). De acordo com estes estudos, o emprego combinado de baixas temperaturas (um pouco acima de 374°C) e longos tempos de residência não favorecem a formação de H₂, uma vez que as reações de hidrogenação e metanação têm cinética lenta, consumindo CO e H₂, e, conseqüentemente, produzindo mais CH₄.

Sobre o efeito do tempo de residência no rendimento do produto gasoso, Lee; Conradie e Lester (2021) e Nanda *et al.*, (2016b), afirmam que os rendimentos de gás aumentam com o tempo de residência mais longo devido à dominância de reações de craqueamento térmico, desidratação, decomposição, descarboxilação e despolimerização. Em tempos de reação mais curtos, a eficiência da liquefação hidrotérmica aumenta, e os componentes reativos são liquefeitos para gerar componentes mais estáveis, como ácido acético, fenol e metanol. Por outro lado, tempos de reação mais longos permitem reações de gaseificação e mecanismos de radicais livres para quebrar intermediários químicos (por exemplo, benzeno alquilado, acetaldeído, hidroxiacetona, ácidos carboxílicos e oligômeros) para produzir os gases. Assim, maiores tempos de residência favorecem também a eficiência geral do processo e a eficiência de gaseificação de carbono. No entanto, a eficiência de gaseificação do hidrogênio é reduzida em função da redução do teor de H₂ com o aumento do tempo de residência.

É possível observar que maiores tempos de residência favorecem a obtenção de maior teor de gás produzido e também a eficiência do processo SCWG. Entretanto, tempos muito longos desfavorecem a formação de H_2 . Desta forma, para compreender melhor o efeito desse parâmetro na eficiência do processo, rendimento e composição dos produtos, avaliou-se na presente tese, variações de tempo de 20 a 60 minutos.

2.2.1.5. Efeito da pressão

De acordo as publicações citadas na Tabela 2, nota-se que o efeito da pressão de operação durante a gaseificação em água supercrítica não é considerado relevante. Geralmente, este parâmetro é mantido constante, enquanto outros, como a temperatura e tempo de residência, são alterados para estudo de seus efeitos no processo. Khandelwal *et al.*, (2024) e Gong *et al.*, (2023) consideraram intervalos de pressão até 25 e 28 MPa, respectivamente, em seus experimentos SCWG.

Para satisfazer a condição supercrítica, a pressão de reação deve ser maior que 22 MPa, uma vez que a densidade, a constante dielétrica e o produto iônico aumentam com o incremento no valor da pressão (Jin *et al.*, 2010). No entanto, para melhorar a eficiência da gaseificação, não é aconselhado o emprego de valores de pressão muito elevados (Cao *et al.*, 2020). De acordo com o princípio de Le Chatelier, as reações de gaseificação em água supercrítica geralmente são favorecidas em pressões mais baixas. Além disso, a pressão mais baixa ainda é preferível devido ao custo do equipamento e questões de segurança (Hantoko *et al.*, 2019). Assim, um intervalo de pressão entre 23 e 28 MPa foi considerado adequado para a realização dos experimentos de SCWG do endocarpo da casca de coco na presente tese.

2.2.1.6. Efeito do emprego de catalisadores

A conversão da biomassa na SCWG é favorecida por altas temperaturas. No entanto, a eficiência econômica é reduzida em função dos maiores custos com operação e equipamentos. Por isso, temperaturas mais próximas da temperatura crítica são desejáveis. O uso de catalisadores tem um papel muito importante neste aspecto, contribuindo para que a gaseificação da biomassa ocorra sob temperaturas mais baixas do que ocorreria na SCWG sem

catalisadores. Para o mesmo tempo de residência, obtêm-se alta conversão e alta eficiência térmica, permitindo alcançar menores teores de alcatrão e carvão. Além disso, alguns catalisadores também aceleram a gaseificação de materiais mais difíceis, como a lignina presente na biomassa (Basu, 2018).

Para garantir um bom desempenho durante a gaseificação, um catalisador deve possuir as seguintes características: eficácia na conversão de alcatrão, resistência suficiente à desativação, facilidade de regeneração, força mecânica e baixo custo (Gao *et al.*, 2021).

Considerando o diagrama pressão x temperatura da água supercrítica, Behnia (2013) propõe a existência de duas regiões de reação para a SCWG. A primeira, caracterizada por temperaturas elevadas de processo, entre 500 e 800 °C. Nesta região, graças às altas taxas de reação, a gaseificação completa é alcançável na ausência de catalisadores ou pela utilização de carvão ou sais alcalinos para inibir a formação de alcatrão. Na segunda região, predominam temperaturas não tão altas, entre 374 e 500 °C. O emprego de catalisadores nesta região se faz necessário para facilitar a degradação da biomassa e também as reações de reforma. Para Azadi e Farnood (2011), diferentes condições são possíveis para a gaseificação em água supercrítica: a) emprego de altas temperaturas na ausência de catalisadores ou com o emprego de carvão ativado como catalisador; b) gaseificação na presença de catalisadores alcalinos; c) gaseificação em condições mais brandas, com o auxílio de catalisadores metálicos ativos.

Os catalisadores empregados na gaseificação em água supercrítica, podem ser caracterizados como homogêneos ou heterogêneos. Mais detalhes sobre as características destes catalisadores são apresentados a seguir.

2.2.1.6.1. *Catalisadores homogêneos*

Catalisadores homogêneos são catalisadores que se encontram na mesma fase do meio reacional, que no caso da rota termoquímica abordada nesse estudo é a água (Heeley *et al.*, 2024). Entre os catalisadores homogêneos estão os metais alcalinos. Segundo Nanda *et al.*, (2016a), as vantagens do emprego de catalisadores alcalinos incluem o baixo custo, taxas de conversão mais altas, juntamente com a maior flexibilidade para uso em operações contínuas, pois não há transferência de calor e massa entre fases (situação típica das reações heterogêneas), já que apenas uma fase está presente.

Diversos estudos têm abordado o efeito dos catalisadores homogêneos nos produtos da SCWG. Nanda *et al.*, (2016a) utilizaram os catalisadores homogêneos K_2CO_3 e NaOH, variando as concentrações entre 1 e 2%. Comparando os resultados obtidos com os do processo não catalítico, os autores observaram que os maiores teores de H_2 foram obtidos a partir do uso de 2 % de catalisador K_2CO_3 a 600 °C, com tempo de residência de 45 minutos. Gokkaya *et al.*, (2020) compararam os resultados obtidos na SCWG, com e sem o emprego do catalisador alcalino K_2CO_3 . Além da redução dos teores de produtos sólidos e líquidos, os autores observaram que, a 600°C, houve aumento no teor de H_2 e também no rendimento de gás. Os autores ressaltam que o catalisador K_2CO_3 aumenta o rendimento de H_2 a partir da promoção da reação de deslocamento gás-água, que gera formiato de potássio (HCOOK) como um produto intermediário. No entanto, este produto reage com água para produzir H_2 e bicarbonato de potássio ($KHCO_3$), que por sua vez gera o produto indesejável, CO_2 , em sua decomposição.

Para maximizar os rendimentos de H_2 , três catalisadores alcalinos (KOH, NaOH e K_2CO_3) foram utilizados por Nanda *et al.*, (2017). A comparação com a SCWG sem catalisador revelou que houve um aumento maior no rendimento de H_2 e do gás, e seu PCI, quando utilizado 30% do catalisador KOH. Yildir e Ballice (2019) compararam o desempenho dos catalisadores KOH e dolomita, na gaseificação em água supercrítica, e observaram maiores rendimentos de gás e do teor de H_2 , quando KOH foi empregado a 500 °C e tempo de residência de 30 minutos. Demirel; Erkey e Ayas (2021) notaram que o emprego de 10 % de catalisador KOH, a 600 °C e tempo de residência de 30 minutos, permitiu a obtenção do maior teor (32 mol/kg de biomassa) de H_2 . Para os autores, o catalisador KOH possui um maior efeito sobre a reação de deslocamento gás-água que os demais catalisadores, promovendo uma decomposição mais efetiva da biomassa em gás, através da formação intermediária de sais e supressão dos rendimentos de alcatrão e carvão.

A literatura relata que a principal função dos catalisadores homogêneos é melhorar a reação de deslocamento gás-água, aumentando os rendimentos de H_2 . Estes catalisadores apresentam boa estabilidade a elevadas temperaturas, porém são de recuperação mais difícil e podem provocar incrustações nos reatores a partir da precipitação de sais alcalinos e com a produção indesejável de CO_2 (Guo *et al.*, 2010; Heidenreich; Muller e Foscolo, 2016; Matsumura, 2015).

2.2.1.6.2. Catalisadores heterogêneos

A comparação direta de catalisadores é difícil pois os diferentes tipos de biomassa e condições experimentais podem produzir resultados diversos quanto aos rendimentos de gás e sua caracterização. Entretanto, catalisadores heterogêneos têm como vantagens a alta seletividade, a possibilidade de reutilização e a menor agressividade ao meio ambiente. Por isso, vêm sendo estudados e utilizados mais amplamente que os catalisadores homogêneos. Os catalisadores heterogêneos são adicionados em uma fase diferente do meio de reação, geralmente no estado sólido em um leito compactado ou suspenso no meio (Heeley *et al.*, 2024). Entre os catalisadores heterogêneos estão aqueles à base de metais de transição, carvão ativado, óxidos metálicos, nanotubos de carbono e minerais naturais (Lee; Conradie e Lester, 2021).

Os principais componentes de um catalisador heterogêneo são: a fase ativa catalítica, um promotor com a finalidade de aumentar a atividade catalítica ou estabilidade, e um suporte com o objetivo de aumentar a área de superfície para a dispersão da fase ativa (Gao *et al.*, 2021).

Estudos têm relatado a eficiência do emprego de catalisadores heterogêneos, sobretudo à base de níquel, na SCWG. Os catalisadores à base de níquel são comprovadamente os mais efetivos na redução de alcatrão e aumento do teor de hidrogênio no gás. São também os mais utilizados devido a sua alta atividade, baixo custo e fácil regeneração. Além disso, o níquel é conhecido por promover reações-chave, incluindo as reações de deslocamento gás-água, metanação e hidrogenação, que contribuem para a produção de hidrogênio e a eliminação do CO durante a gaseificação em água supercrítica (Lee; Conradie e Lester, 2021).

Borges *et al.*, (2019) desenvolveram um estudo sobre a gaseificação do eucalipto em água supercrítica. Os autores avaliaram o efeito de diferentes concentrações do catalisador NiFe_2O_4 (0, 1 e 2 g) e tempos de residência (30, 45 e 60 minutos) à temperatura de 450 °C. O maior incremento no teor de H_2 foi observado quando 2g de catalisador foram empregados com o tempo de reação de 60 minutos. A presença do catalisador NiFe_2O_4 também impediu a polimerização de espécies de carbono, formando assim menos alcatrão e/ou carvão.

Liu *et al.*, (2022) investigaram o efeito do catalisador bimetálico $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, produzido a partir do método de impregnação úmida, na gaseificação de resíduos de alimentos, usando água supercrítica. Os experimentos foram conduzidos a 480 °C, tempo de reação de 10 minutos, com adição de 5 % de catalisador. Comparando com os resultados obtidos para o processo não catalítico, os autores observaram aumentos no teor de H_2 e no rendimento do gás.

De acordo com os autores, os sítios ativos do metal Ni promoveram a taxa de reação durante a gaseificação em água supercrítica, aprimorando a reação de reforma a vapor para a produção de H₂. Além disso, o níquel promove a quebra da ligação C-C e atua como um local de hidrogenação/desidrogenação. O cobre apresenta desempenho catalítico ativo na reação de reforma do metano, além de possuir alta atividade sobre a reação de deslocamento gás-água, contribuindo para a obtenção de um maior rendimento de H₂.

Nanda *et al.*, (2018) estudaram o efeito de dois catalisadores metálicos comerciais, Ru/Al₂O₃ e Ni/Si-Al₂O₃, com áreas de superfície de 90 e 175 m²/g, respectivamente, na SCWG, a 550 °C e tempo de reação de 60 minutos. Eles verificaram que o emprego de 5 % do catalisador Ni/Si-Al₂O₃ forneceu resultados superiores aos do Ru/Al₂O₃, tais como o maior rendimento, maior presença de H₂ e PCI do gás. Para os autores, os catalisadores à base de níquel e rutênio possuem boa capacidade de despolimerização da biomassa a partir da promoção das reações de metanação e de deslocamento gás-água. Entretanto, ressaltam que a atividade catalítica do níquel em comparação com outros metais nobres, é significativamente maior para produção de H₂ e CH₄ a partir das reações de hidrogenação e metanação, respectivamente.

Louw; Schwarz e Burger (2016) avaliaram o emprego de ambos os tipos de catalisador, na gaseificação do eucalipto e do biocarvão, a 450 °C e tempo de residência de 60 minutos. Comparando a influência do uso dos catalisadores comerciais K₂CO₃ e Ni/Al₂O₃-SiO₂, concluíram sobre o melhor desempenho do catalisador heterogêneo. A adição de Ni/Al₂O₃-SiO₂, com área de superfície de 178 m²/g e diâmetro médio de partículas de 0,011mm, potencializou a formação de CH₄ e H₂ via reações de reforma a vapor e metanação de CO e CO₂.

O uso de catalisadores heterogêneos à base de níquel a temperaturas mais baixas do que na SCWG sem catalisador pode efetivamente reduzir a formação de alcatrão e promover as reações de gasificação. Embora tenha sido relatada a gaseificação completa de celulose e lignina para estas condições de temperatura, a instabilidade hidrotermal, a suscetibilidade à sinterização, e a incrustação por produtos formadores de alcatrão ou deposição de carbono resultam em menores valores de seletividade e estabilidade do níquel. Esses entraves representam desafios importantes para o desenvolvimento de catalisadores à base de níquel. Uma combinação adequada na escolha do suporte/promotor do catalisador pode atuar favoravelmente sobre estas limitações. Porém, a atividade e a estabilidade do catalisador não

são garantidas, particularmente com uso repetido ou contínuo (Azadi; Farnood, 2011; Lee; Conradie e Lester, 2021).

Uma alternativa para superar essas limitações consiste na impregnação direta de nanocatalisadores na matriz interna da biomassa. Este procedimento requer que a biomassa possua capacidade de adsorver/integrar os íons metálicos da solução em sua matriz lignocelulósica. Além disso, a carga de metal e o pH da solução metálica de impregnação são fatores muito importantes (Lee; Conradie; Lester, 2021).

Os estudos descritos a seguir impregnaram as biomassas com uma solução metálica de níquel, preparada utilizando nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor, com a concentração de 1M e pH ácido.

Bru *et al.*, (2007) e Richardson *et al.*, (2010) obtiveram resultados positivos a partir do emprego desta técnica na pirólise de biomassa. Maior conversão de alcatrão e maior rendimento de H_2 foram alcançados para a biomassa impregnada com nanocristais de níquel. Entretanto, para a SCWG, esta abordagem não foi empregada pelos autores. Foram encontradas apenas quatro publicações, entre os anos de 2016 e 2019, que desenvolveram o processo catalítico de gaseificação utilizando a impregnação da biomassa com nanocatalisadores à base de níquel.

Pesquisas abordando a utilização desse método como alternativa à gaseificação catalítica de biomassa em água supercrítica são recentes. O primeiro trabalho a respeito foi conduzido por Nanda *et al.*, (2016b). Os autores realizaram a impregnação da biomassa da madeira e da palha de trigo, com nanocatalisadores de níquel. Um estudo paramétrico foi desenvolvido para avaliar o efeito de diferentes temperaturas, concentrações de alimentação de biomassa e tempos de residência na SCWG. Em comparação com o processo não catalítico, os rendimentos de H_2 , quantidade total de gás, e eficiência de conversão do carbono aumentaram 59%, 40% e 34%, respectivamente. As condições consideradas foram: temperatura de 500 °C, tempo de residência de 45 minutos e razão biomassa/água de 1:10. Os autores também caracterizaram o carvão produzido, detectando a presença de níquel em todas as amostras, o que indicou a retenção do catalisador após o processo de gaseificação.

Kumar e Reddy (2019) também desenvolveram experimentos para impregnação do bagaço e cascas do mosambi, com sais de níquel. Os maiores teores de H_2 (de 13,8 e 9,5 mmol/g para a gaseificação do bagaço e das cascas, respectivamente) foram alcançados na temperatura de 500°C e razão biomassa/água de 1:8. A gaseificação da biomassa impregnada com Ni usando água supercrítica melhorou não apenas o rendimento de H_2 , mas também o rendimento geral de

gás, contribuindo para a obtenção de maior eficiência de gaseificação de carbono para ambas as matérias-primas. Os produtos sólido e líquido foram também analisados nesse estudo. A partir da caracterização do carvão, os autores concluíram que o aumento da temperatura durante a gaseificação contribuiu para a transformação de íons níquel (Ni^{2+}) em nanopartículas metálicas (Ni^0). A degradação de compostos intermediários para geração de gás foi também observada após a caracterização do produto líquido.

Em um outro estudo, Kumar e Reddy (2020) testaram o efeito catalítico de diferentes compostos metálicos (níquel, rutênio e ferro) na impregnação da biomassa do pseudocaulo da banana. Com base nos resultados encontrados para o rendimento de H_2 e eficiência global de gaseificação a $600\text{ }^\circ\text{C}$, a ordem da atividade dos três metais é: $\text{Ni} > \text{Ru} > \text{Fe}$. O nanocatalisador à base de níquel mostrou alta atividade catalítica para reações de craqueamento e de reforma durante a SCWG. Os autores também observaram a transição entre as formas de níquel (de Ni^{2+} para nanopartículas Ni^0) através da análise do carvão.

Huang *et al.*, (2019) realizaram experimentos similares para a gaseificação catalítica da glicose impregnada com níquel, em água supercrítica. Porém, no preparo da solução metálica de impregnação, os autores utilizaram acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como precursor. Relataram que o emprego das nanopartículas de níquel contribuiu para o aumento das eficiências de gaseificação do carbono e hidrogênio, bem como dos teores de H_2 , CH_4 e CO_2 no gás. Os melhores resultados foram obtidos para a gaseificação de glicose na concentração de 10%, a 500°C .

A concentração do níquel na solução metálica tem também uma influência importante no processo de impregnação catalítica. Alguns estudos têm avaliado o impacto desse parâmetro na gaseificação da biomassa em água supercrítica. No entanto, os trabalhos têm considerado o emprego do catalisador níquel utilizando diferentes suportes, e não a impregnação direta na biomassa.

Gong *et al.*, (2014) verificaram o efeito da variação da concentração de níquel de 0 a 5% na gaseificação do lodo de esgoto em água supercrítica, a 400°C por 10 minutos. Observaram um aumento de 9 para 24 % na eficiência de gaseificação do hidrogênio e de 1,06 para 3,58 mol/kg na concentração de hidrogênio no gás. Entretanto, a eficiência total e a eficiência de gaseificação do carbono foram reduzidas com o aumento do teor de níquel, atingindo seus valores máximos, de 17 e 12 %, na concentração de 1,25 % de níquel.

Lu *et al.*, (2019) avaliaram a atividade catalítica de diferentes metais (Ni, Fe e Cu) suportados em MgO. Eles concluíram que o níquel apresentou o melhor desempenho na produção de hidrogênio. No entanto, foi observada a ocorrência de desativação moderada do catalisador durante o processo em função da deposição de carbono em sua superfície. Os autores também estudaram o impacto do aumento da concentração do níquel de 4 a 16 % e constataram aumento nas concentrações de H₂. O valor máximo atingido foi de 34 mol % de hidrogênio, quando foi empregado 8 % de níquel. A partir dessa concentração, a produção de hidrogênio permaneceu estável.

Kang (2021) também relatou em seu estudo, o efeito do aumento do teor de níquel suportado em Al₂O₃ e TiO₂, na gaseificação de resíduos de biomassa em água supercrítica. A concentração de níquel foi modificada de 2,5 a 20%. Ele observou que o maior rendimento de hidrogênio foi obtido quando 5 % de níquel foi empregado para ambos os suportes. Entretanto, o maior rendimento total de gás, foi obtido quando 10% de níquel suportado em Al₂O₃ foi utilizado.

De acordo com a literatura, o aumento do teor de níquel na biomassa pode favorecer o rendimento de gás, a concentração de hidrogênio e as eficiências do processo SCWG. Entretanto, foi observado que há uma limitação em relação ao quanto essa concentração de níquel pode ser aumentada. Ou seja, o emprego de teores do metal acima de um valor pré-estabelecido, pode ocasionar a redução da produção de hidrogênio, bem como dos valores das eficiências de conversão, ou não produzir alterações significativas nesses indicadores. Kang (2021) ressaltou que concentrações muito baixas de níquel podem não promover o rendimento de gás em função da ausência de componentes ativos durante a gaseificação. Entretanto, concentrações mais elevadas do metal podem comprometer a sua dispersão e também alterar sua morfologia, afetando a atividade catalítica do níquel. Dessa forma, na presente tese, foram testadas diferentes concentrações do catalisador para avaliar seu efeito no rendimento e características dos produtos gasoso, sólido e líquido.

2.2.2. Planejamento experimental

Segundo Bezerra *et al.*, (2008), o planejamento experimental é um conjunto de experimentos caracterizado por uma matriz composta de diferentes níveis de combinação das variáveis de processo analisadas.

A análise da literatura recente sobre SCWG, permite afirmar que a grande maioria utiliza uma abordagem univariada para o planejamento dos experimentos. Esse método comum e tradicional vem sendo amplamente utilizado para estudar a influência de fatores experimentais no processo de gaseificação, como temperatura, tempo de residência e concentração de alimentação de biomassa. No entanto, apenas uma destas variáveis é modificada, enquanto as outras permanecem constantes. Borges *et al.*, (2019) utilizaram a abordagem univariada para avaliar o efeito do tempo de residência, temperatura e quantidade de catalisador na gaseificação do eucalipto em água supercrítica. Nanda *et al.*, (2017) também realizaram experimentos com o método univariado, para avaliar o impacto da temperatura, tempo de residência e concentração da alimentação da biomassa na gaseificação de resíduos de madeira em água supercrítica. Pesquisas similares foram desenvolvidas por Su *et al.*, (2020); Wang *et al.*, (2020) e Demirel; Erkey e Ayas (2021).

Okolie (2021) ressalta que o método univariado é flexível e de fácil aplicação, mas não pode ser empregado para estudar as interações entre parâmetros de processo. Segundo Bakari *et al.*, (2021) o emprego dessa abordagem apresenta muitos desafios, como a dificuldade em identificar uma combinação ótima entre os parâmetros de processo, o que requer uma função para expressar a relação entre as variáveis e respostas, predizendo assim, os resultados da gaseificação.

Alternativamente, alguns estudos têm recorrido a uma técnica diferente, a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), na qual os fatores de processo são variados simultaneamente, permitindo a investigação da interação entre os diversos fatores e a determinação de quais variáveis influenciam mais o processo em estudo (Bakari *et al.*, 2021). A metodologia de superfície de resposta foi desenvolvida por Box e colaboradores em meados dos anos 1950. Essa metodologia consiste em um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas que se baseiam no ajuste de modelos empíricos para dados experimentais obtidos a partir do design experimental. Assim, funções lineares ou polinomiais são empregadas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, explorar as condições experimentais (Bezerra *et al.*, 2008). O número reduzido de testes e os menores custo e tempo associados ao desenvolvimento dos experimentos são algumas das vantagens desse método (Bakari *et al.*, 2021).

Para aplicação da MSR, é necessário, porém, escolher o design experimental que definirá quais experimentos devem ser realizados para o estudo a ser desenvolvido. Entre as diversas matrizes experimentais utilizadas para este fim, tem-se os designs fatoriais, de

composto central, Doehlert e Box-Behnken. O design Box-Behnken, desenvolvido por George Box e Donald Behnken, em 1960, se destaca por sua aplicação no planejamento de diversos processos químicos. Além disso, quando comparado com outros métodos, como os fatoriais, por exemplo, o design experimental Box-Behnken é mais econômico e mais eficiente. Entretanto, ainda é muito menos empregado nos estudos encontrados na literatura que outros métodos (Bezerra *et al.*, 2008; Ranade e Thiagarajan, 2017).

O design Box-Behnken requer um número de experimentos dado pela Equação (6) (Ranade e Thiagarajan, 2017):

$$N = 2k(k - 1) + c_p \quad (6)$$

Onde: N é o número de testes, k é o número de fatores experimentais e c_p é o número de replicações em torno do ponto central.

O método também exige que os fatores sejam ajustados a três níveis (-1, 0 e 1) (Bezerra *et al.*, 2008).

Um discreto número de publicações tem abordado o emprego da MSR na SCWG. Todos os estudos utilizaram o software Design Expert, especialmente desenvolvido pelo fabricante Stat-Ease (Minneapolis, EUA), para auxiliar no design e interpretação de experimentos multifatoriais.

Bakari *et al.*, (2021) utilizaram a MSR com um critério de otimização I, um projeto diferente dos clássicos Box-Behnken e composto central, para estudar o efeito dos parâmetros temperatura, tempo de residência e concentração de biomassa no rendimento do gás obtido a partir da gaseificação de cascas de arroz em água supercrítica. Os autores observaram que o teor de gás foi influenciado pela seguinte ordem de fatores experimentais: temperatura > concentração de alimentação da biomassa > tempo de residência. Kang *et al.*, (2015) otimizaram a gaseificação não catalítica da lignina em água supercrítica a partir do uso da MSR com o design de composto central. As condições ótimas obtidas foram: 651°C, 3,9% de alimentação de biomassa e pressão de 25 MPa. A pressão foi destacada como a variável de maior influência no rendimento de gás. Lu *et al.*, (2012) avaliaram o impacto de quatro fatores (temperatura, tempo de residência, pressão e concentração de alimentação de biomassa) na gaseificação de resíduos de espigas de milho em água supercrítica. Os autores empregaram a

MSR com um projeto experimental ortogonal. A temperatura foi destacada como o fator mais importante na determinação das características do gás.

Algumas das pesquisas desenvolvidas têm abordado o emprego da MSR em conjunto com o planejamento experimental Box-Behnken (Inayat *et al.*, 2020; Houcinat *et al.*, 2017). Okolie (2021) utilizaram a MSR com o design Box-Behnken para identificar a melhor combinação de condições experimentais (temperatura, concentração de alimentação de biomassa e tempo de residência) para obter a máxima produção de H₂ no gás, a partir da gaseificação de biomassa em água supercrítica. Os autores verificaram que a maior produção de H₂ (1,92 mmol/g) ocorreu a 500°C, 60 min e 12,5% de concentração de biomassa. A MSR baseada no planejamento experimental Box-Behnken foi também empregada por Samiee-Zafarghandi *et al.*, (2018) para estudar a influência das mesmas variáveis na produção de H₂ a partir da gaseificação de microalgas em água supercrítica. Temperatura, tempo de residência e concentração de alimentação de biomassa, foram, nesta ordem, os fatores de maior influência na produção de maiores rendimentos de H₂. O maior teor de H₂ (21,1 mol%) foi obtido durante a gasificação de 1,4% de biomassa, a 405°C, por 45 minutos. Chen *et al.*, (2020) também observaram, através do uso da MSR envolvendo o planejamento de Box-Behnken, o maior impacto da temperatura, seguida pelo tempo de residência e concentração de alimentação de biomassa, na gaseificação de resíduos de alimentos em água supercrítica. Já Sarker; Nanda e Dalai (2023) desenvolveram um estudo paramétrico, utilizando como ferramentas o MSR e o design Box-Behnken, e constataram que a temperatura, concentração de alimentação de biomassa e tempo de residência, foram os fatores mais influentes na produção de H₂ a partir da gaseificação de péletes de casca de canola em água supercrítica.

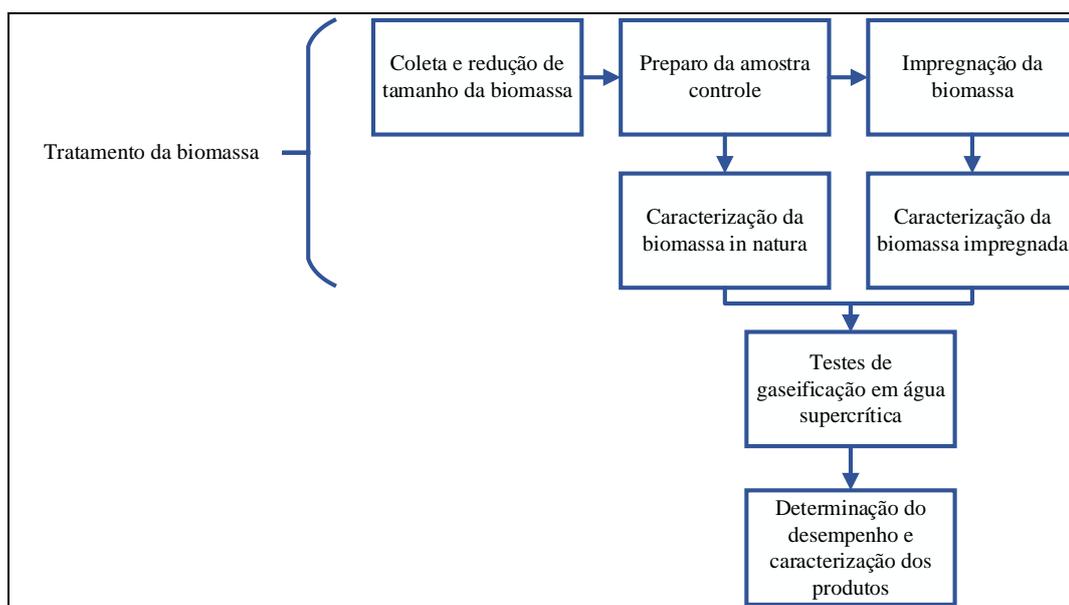
Segundo a análise das publicações envolvendo a MSR com o planejamento experimental de Box-Behnken, percebe-se que, a depender do tipo de biomassa e condições de processo empregadas, podem ser obtidas mudanças na intensidade com que cada variável influencia os rendimentos e características do produto gasoso obtido a partir da gaseificação em água supercrítica. Assim, é fundamental investigar o efeito das diferentes condições de processo (temperatura, tempo de residência, concentração de alimentação de biomassa), em conjunto com diferentes biomassas, nas características do gás e também dos produtos líquidos e sólidos gerados.

Sabe-se que a gaseificação da biomassa impregnada com nanocatalisadores à base de níquel, em água supercrítica, representa uma alternativa viável à instabilidade hidrotérmica do níquel, contribuindo para melhorar a eficiência do processo e também as características do gás. Além disso, este processo catalítico tem sido pouco explorado, com baixa representatividade nos trabalhos produzidos recentemente sobre a SCWG. Assim, o tratamento envolvendo a impregnação do endocarpo de coco com nanocristais de níquel, o planejamento experimental utilizando a MSR com a abordagem de Box-Behnken e a posterior gaseificação em água supercrítica constituíram uma nova oportunidade de geração de conhecimento, contribuindo para o melhor entendimento dos mecanismos e fenômenos envolvidos na SCWG, em particular para o endocarpo da casca do coco. Destaca-se em especial a variação da concentração do metal na solução de impregnação e seu impacto no rendimento e caracterização dos produtos gasoso, sólido e líquido, que se constituem inovação no procedimento experimental, não encontradas na literatura.

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia empregada nesse trabalho. A Figura 4 esquematiza os métodos utilizados em três partes principais: o tratamento da biomassa, a realização dos testes de gaseificação em água supercrítica, e a determinação do desempenho e caracterização dos produtos obtidos ao final do processo.

Figura 4. Esquema simplificado da metodologia empregada nesse estudo.



Mais detalhes sobre os procedimentos adotados em cada etapa são apresentados nas seções seguintes.

3.1 TRATAMENTO DA BIOMASSA

O tratamento da biomassa envolveu as etapas de coleta e redução de tamanho, seguidas do processo de impregnação e caracterização das amostras de biomassa.

3.1.1. Coleta e redução de tamanho da biomassa

Amostras da casca de coco (endocarpo) em chips, foram fornecidas pelo Orquidário Bahia (<https://orquidariobahia.com.br>), Camaçari, Bahia, Brasil. Para possibilitar a caracterização e impregnação da biomassa, o tamanho dos chips foi reduzido até diâmetros inferiores a 1mm, a partir da utilização de um moinho de bolas, pertencente ao DCTM, Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Escola Politécnica, da Universidade Federal da Bahia. Em seguida, o tamanho das partículas de biomassa foi padronizado utilizando peneiras com granulometrias entre 45 e 90 μm . Um esquema ilustrando as etapas executadas para obtenção da amostra controle da biomassa, é apresentado na Figura 5.

Figura 5. Etapas iniciais para obtenção das amostras de biomassa.



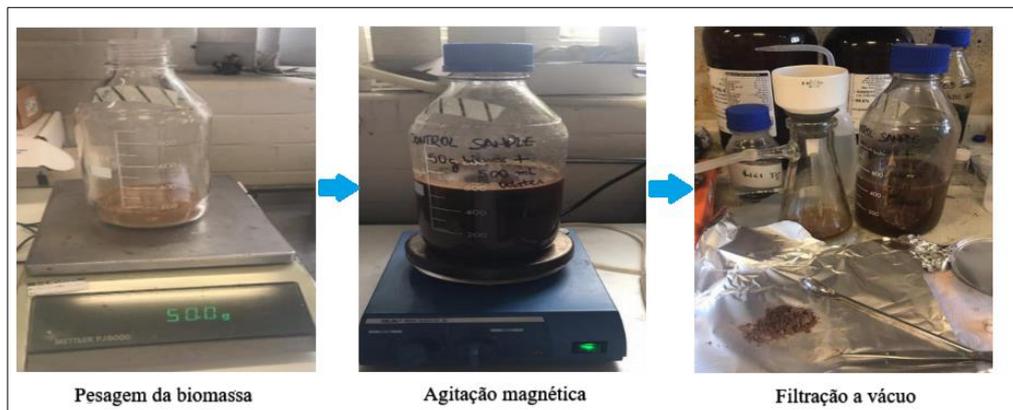
As etapas posteriores de preparo e caracterização das amostras de biomassa foram realizadas nos laboratórios da Escola de Engenharia Química das Universidades de Birmingham e Aston, na Inglaterra, durante o doutorado sanduíche da autora dessa tese.

3.1.2. Preparo da amostra controle

Aproximadamente 50 g da biomassa do endocarpo foram misturadas com 500 mL de água destilada. A suspensão foi mantida sob agitação em um agitador com barra magnética por 72 horas à temperatura ambiente. Ao final desse período, a amostra foi filtrada utilizando um sistema a vácuo e seca em estufa a 40 °C, por três dias. Adicionalmente, a amostra foi colocada

em estufa a 105°C por oito horas, para remoção da umidade residual. As etapas envolvidas no preparo da amostra controle são apresentadas na Figura 6.

Figura 6. Etapas de preparo da amostra controle.



3.1.3. Impregnação da biomassa

3.1.3.1. Determinação do pH do ponto de carga nula (pH_{zpc})

Para o preparo da solução iônica à base de níquel para impregnação da biomassa, utilizou-se o nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), adquirido da ThermoFisher, Altrincham, Cheshire, United Kingdom, como precursor do metal.

Com o intuito de melhorar a incorporação de níquel e favorecer sua dispersão na biomassa, o pH da solução deve ser controlado. Para tanto, deve ser determinado o pH do ponto de carga nula (pH_{zpc}), no qual a máxima concentração de níquel é alcançada, a partir do método de desvio de pH (Richardson *et al.*, 2010).

O método de desvio de pH consiste no preparo de 5 soluções salinas de níquel, com concentração de 0,1 M e em volume de 10 mL, cada. Em seguida, realizou-se a impregnação utilizando uma proporção de peso fixa de 1:10 de amostra de biomassa para solução aquosa de níquel metálico. Em seguida, o pH das soluções foi ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10, com o auxílio de um pHmetro e de soluções de ácido nítrico ou amônia, de concentrações 0,1 M e 35%, respectivamente. As soluções foram mantidas em agitação magnética a 300 rpm por 24 horas. Ao final dessa etapa, o pH final das soluções foi aferido novamente. Um gráfico elaborado com

os valores de pH medidos antes e após o período de agitação foi utilizado para determinação do pH do ponto de carga nula.

3.1.3.2. Preparo das amostras impregnadas

Determinado o pH do ponto de carga nula, realizou-se o preparo da solução para impregnação das amostras do endocarpo de coco, conforme o método descrito por Nanda *et al.*, (2016b). Soluções com concentração 1 e 2M de sais de níquel foram preparadas. Com o auxílio de uma solução de amônia, ajustou-se a acidez das soluções para o valor obtido para o pH do ponto de carga nula. Em seguida, aproximadamente 50 g da amostra de endocarpo foram misturadas com 500 mL da solução salina de níquel, 1 e 2M, sendo ambas as soluções submetidas a agitação magnética por 72 horas a temperatura ambiente. Ao final desse período, as amostras foram filtradas utilizando um sistema a vácuo e lavadas com aproximadamente 200 mL de água destilada. Por fim, foram secas em estufa a 40 °C por três dias e adicionalmente a 105°C, por oito horas, para remoção da umidade residual. As amostras permaneceram armazenadas em um dessecador até o momento da sua utilização, como mostra a Figura 7.

Figura 7. Amostras preparadas armazenadas em dessecador.



3.1.4. Caracterização físico química da biomassa

As amostras controle, 1M e 2M impregnadas, foram caracterizadas através da utilização de vários métodos analíticos como a análise imediata, análise elementar, termogravimetria

(TG), derivada termogravimétrica (DTG), diferencial termogravimétrica (DTA), microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia dispersiva de raios X (SEM-EDX) e difração de raios X (DRX).

A análise imediata das amostras, que consiste na determinação do teor de umidade, cinzas e voláteis, foi realizada através das normas ASTM E1756-08, E1755-01 e D5832-98, respectivamente.

O teor de carbono fixo foi obtido a partir da Equação 7 (Kumar e Reddy, 2020):

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - (\text{teor de voláteis (\%)} + \text{teor de cinzas(\%)}) \quad (7)$$

A análise elementar das amostras, que envolve a identificação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), foi realizada utilizando analisador CHNS Modelo “Flash 2000 Elemental”. A porcentagem em peso de oxigênio foi calculada por diferença através da Equação (8) (Kumar e Reddy, 2020):

$$O (\%) = 100 - (C + H + N + S + Ni) \quad (8)$$

Onde: *Ni* é a porcentagem de níquel presente na biomassa.

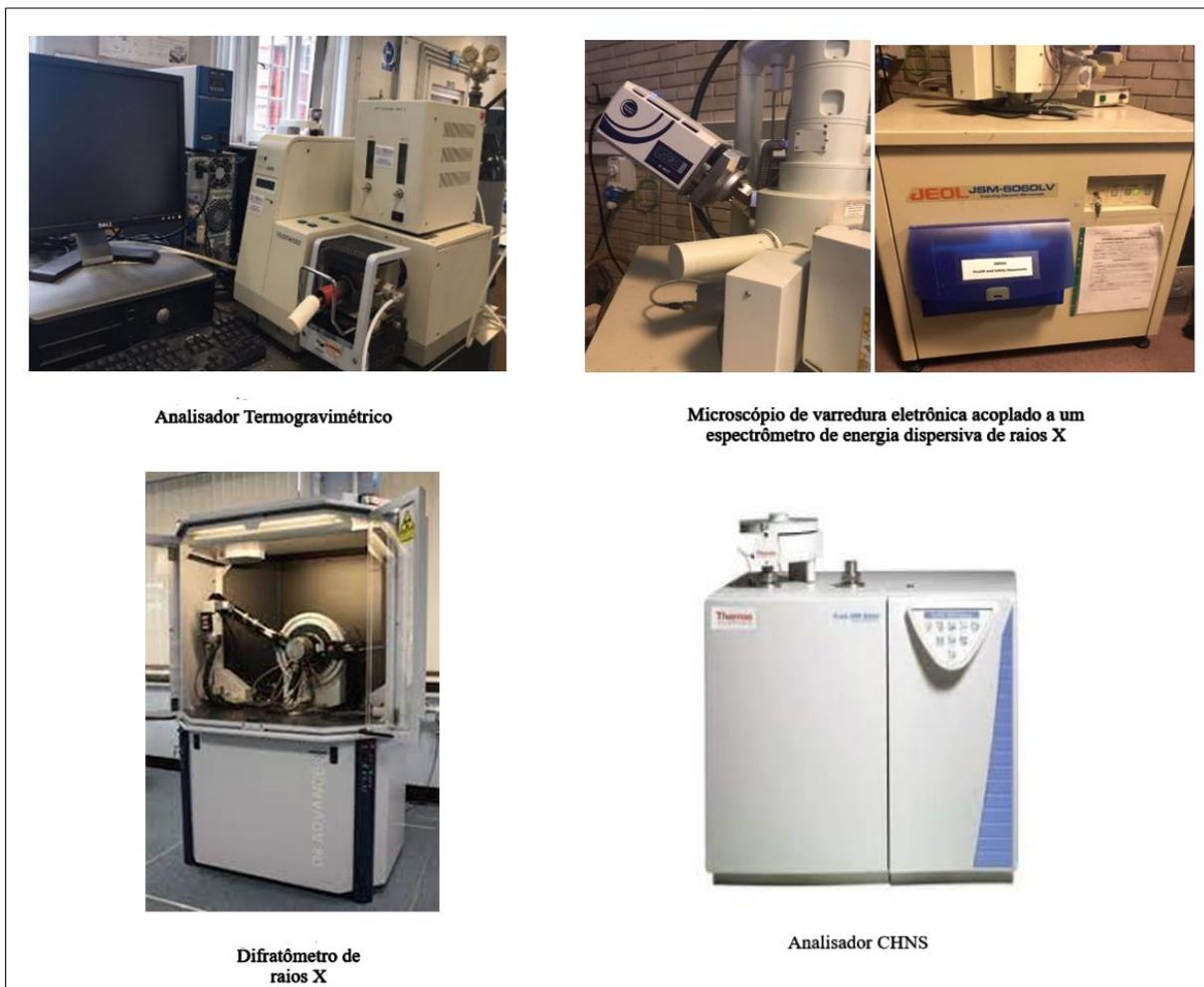
Um analisador termogravimétrico (Modelo EXSTAR 6000, TG/DTA 6300) foi empregado nas análises TG, DTG, DTA das amostras de biomassa. Em cada análise, aproximadamente 10 mg de biomassa foram aquecidas sob temperaturas de 50 a 900°C, à taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 100 mL/min).

Um microscópio eletrônico de varredura (Modelo JEOL JSM-6060LV), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (Oxford Instrumentos, INCA X-ACT, Modelo-51-ADD0058) foi utilizado para determinar a morfologia e composição elementar das amostras controle e das amostras impregnadas, através da análise SEM-EDX.

Para a análise de difração de raios X (DRX), um difratômetro Bruker D8 Advance foi empregado, considerando a radiação 1,2 Cu K α . Os difratogramas foram coletados na geometria Bragg-Brentano com um passo de varredura de 0,02°/s.

Todos os equipamentos empregados nas análises de caracterização da biomassa, são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Equipamentos utilizados nos testes de caracterização físico-química da biomassa



3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Planejamento experimental

A MSR, utilizando o planejamento experimental Box-Behnken com três níveis e três variáveis, foi utilizada nos testes de gaseificação não catalítica em água supercrítica. A influência das variáveis: A - temperatura (400 a 500 °C), B - tempo de residência (20 a 60 min), e C - concentração de alimentação de biomassa (de 20 a 30%) no rendimento e composição dos produtos obtidos foi determinada, considerando a adoção de uma faixa de pressão de 23 a 28 MPa. A composição do produto gasoso (teores de H₂, CO, CO₂ e CH₄) foi investigada como variável de resposta.

Para realizar o planejamento das corridas experimentais, utilizou-se o software *Design Expert* (Versão 7, Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN, EUA).

O número de experimentos a ser realizado foi determinado conforme a Equação 6. Considerando três fatores operacionais e três replicações em torno do ponto central, necessárias para cálculo do erro experimental, obteve-se o número de 15 testes.

Os valores codificados e reais das variáveis de processo empregados no planejamento experimental são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das variáveis independentes utilizados no planejamento experimental Box-Behnken

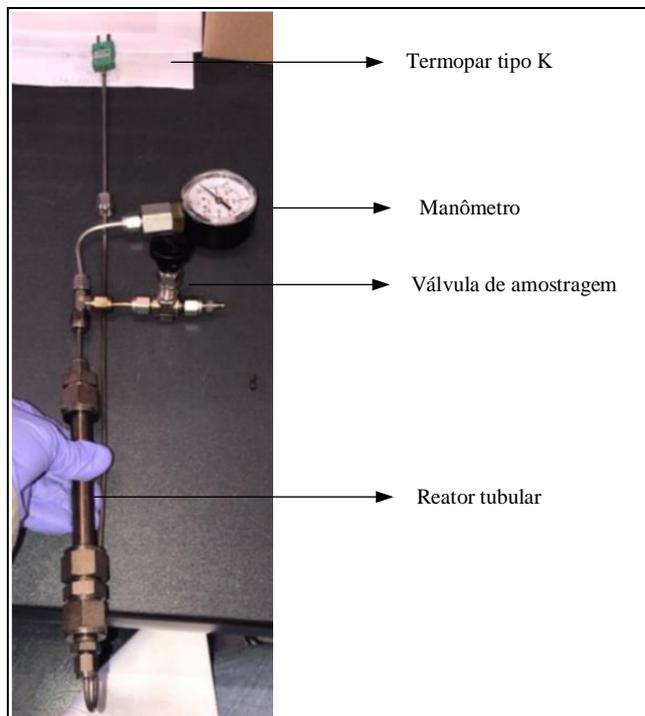
Valores codificados	A-Temperatura (°C)	B-Tempo de residência (min)	C-Concentração de biomassa (%)
-1	400	20	20
0	450	40	25
1	500	60	30

3.2.2. Montagem do aparato experimental

A montagem do aparato experimental e realização dos testes de gaseificação desenvolveu-se no Laboratório de Fluidos Supercríticos, da Escola de Engenharia Química, da Universidade de Birmingham.

Os testes foram realizados em um reator tubular, com diâmetro externo de ½”, parede com espessura de 0.065” e volume de aproximadamente 10 mL. Um termopar tipo K foi conectado ao fundo do reator enquanto que, na parte superior, foram instalados uma válvula para amostragem de gás e um manômetro para medição da pressão durante o processo. Um esquema dessa configuração é apresentado na Figura 9. O reator, conexões e todos os acessórios integrantes são constituídos de aço inoxidável 316 e foram fornecidos pela Swagelok, Bristol, UK.

Figura 9. Configuração do sistema de reação.



Inicialmente, o reator foi preenchido com quantidades predefinidas de água e biomassa de acordo com as tabelas de vapor, para garantir que uma vez atingidas as condições de temperatura (400-450°C), o sistema pudesse alcançar a pressão necessária (23-28 MPa) para a água atingir o estado supercrítico. Assim, admitiu-se que a mistura água/biomassa possui uma densidade semelhante à da água pura. Em seguida, o reator foi fechado e o sistema foi purgado com nitrogênio para remover o ar, tornando assim o ambiente inerte.

O aquecimento do reator foi realizado utilizando um forno elétrico, bipartido horizontalmente (Elite Thermal Systems Limited, Market Harborough, UK). Antes de inserir o reator em seu interior, o forno foi pré-aquecido até a temperatura de reação desejada, com o objetivo de evitar transientes térmicos. Em seguida, o reator foi submetido ao aquecimento, de forma que sua parte superior, onde se encontram a saída do termopar, e as conexões com o manômetro e válvula, foram mantidas fora da zona de aquecimento do forno, como mostra a Figura 10. Ao longo do processo, o termopar foi acoplado a um computador com software Picolog versão 6.2.5 instalado, para visualização e registro das medições de temperatura. Após o alcance das condições supercríticas da água, o reator foi mantido no interior do forno por

determinados tempos de residência (20-60 min) para permitir a decomposição da biomassa nos produtos de reação.

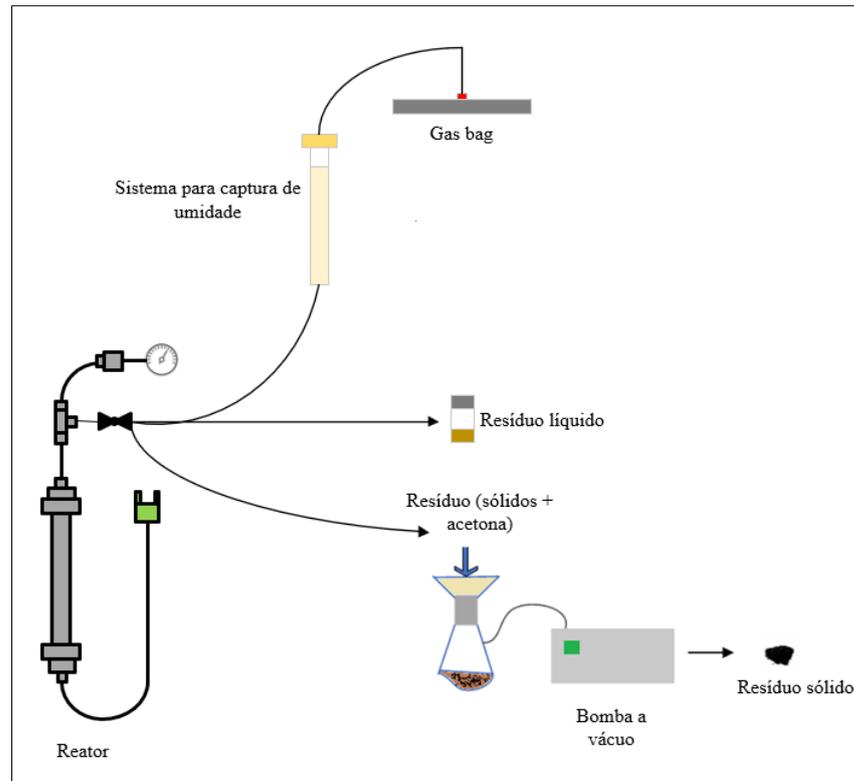
Figura 10. Aquecimento do reator no interior do forno horizontal bipartido.



Terminado o tempo de reação estipulado, o reator foi removido cuidadosamente do forno e colocado para resfriar na temperatura ambiente (20°C). Dessa forma, após a redução da pressão indicada pelo manômetro, o reator foi conectado a um sistema para captura de umidade presente no gás, constituído por cloreto de cálcio di-hidratado e lã de vidro. Assim, a válvula de amostragem foi aberta, o gás seguiu para o sistema de captura de umidade e foi coletado em uma bolsa de alumínio (30279-U, Supelco, Poole, UK) para posterior análise da sua composição em um cromatógrafo a gás.

Após a amostragem do gás, o reator foi aberto na parte superior para coleta do resíduo líquido, que foi subsequentemente transferido para um recipiente de vidro e pesado. O conteúdo de umidade presente no produto gasoso, calculado por diferença a partir da pesagem do sistema de captura de umidade ao início e final de cada corrida experimental, foi integrado na quantificação do produto líquido obtido ao final da gaseificação. Em seguida, o reator foi lavado múltiplas vezes com uma solução de acetona para eliminação dos resíduos sólidos aderidos. A suspensão de sólidos/acetona foi filtrada em um sistema à vácuo e o teor de sólidos foi determinado a partir da diferença na pesagem dos papéis de filtro utilizados. Na Figura 11, observa-se um esquema ilustrativo do processo de coleta dos produtos da SCWG.

Figura 11. Representação esquemática da coleta dos produtos gasoso, sólido e líquido produzidos na SCWG.



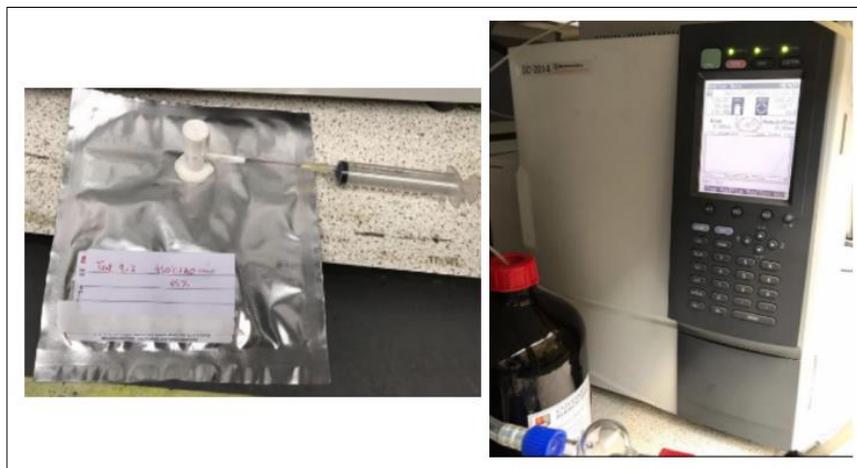
Ambos os materiais sólido e líquido obtidos foram reservados para a etapa posterior de caracterização desses produtos.

3.2.3. Caracterização dos produtos e determinação do desempenho do processo

Os testes para análise da composição do gás, foram executados no Laboratório de Célula Combustível e Pesquisa em Hidrogênio, da Escola de Engenharia Química da Universidade de Birmingham. A mistura gasosa coletada na bolsa de amostragem (*gas bag*) foi analisada através de um cromatógrafo a gás (GC-2014 Shimadzu, Buckinghamshire, UK) (Figura 12), com um detector de condutividade térmica. Os componentes gasosos H_2 , CO , CO_2 e CH_4 foram separados em uma coluna empacotada (ShimCarbon ST, 200 metros de comprimento e diâmetro de 0,35 mm). Para cada análise, 1 mL da amostra gasosa foi inserida no cromatógrafo através de uma seringa (Figura 12). O injetor foi mantido à temperatura de $150^\circ C$ e o detector

a 100°C. O forno da coluna foi programado para uma temperatura inicial de 45°C com um tempo de equilíbrio de 1,5 min. O tempo total de análise foi de 12 min.

Figura 12. Coleta do gás na bolsa de amostragem e cromatógrafo a gás empregado na caracterização do produto gasoso.



Para determinar o desempenho da SCWG do endocarpo da casca de coco, a eficiência total da gaseificação (EG), eficiências de gaseificação do carbono (EGC) e do hidrogênio (EGH) e a fração molar de cada componente presente na mistura gasosa, foram calculadas a partir das Equações 9 a 12 (Borges *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2020; Louw; Schwarz e Burger, 2016):

$$EG (\%) = \frac{\text{massa do produto gasoso (g)}}{\text{massa de biomassa (g)}} \times 100 \quad (9)$$

$$EGC (\%) = \frac{\text{massa total do elemento carbono no produto gasoso (g)}}{\text{massa total do elemento carbono na biomassa}} \times 100 \quad (10)$$

$$EGH (\%) = \frac{\text{massa total do elemento hidrogênio no produto gasoso (g)}}{\text{massa total do elemento hidrogênio na biomassa}} \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Fração molar } X_i (\%) = \frac{\text{número de mols de cada componente gasoso}}{\text{total número de mols do gás produzido}} \times 100 \quad (12)$$

Os produtos líquidos, coletados após a gaseificação das amostras controle e das amostras impregnadas, foram analisados no Laboratório de Fluidos Supercríticos da Universidade de Birmingham, através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). A extração do resíduo líquido foi feita através do uso do solvente diclorometano, em uma razão volumétrica de 4:1 com a fase aquosa. Então, 0,2 mL da fase orgânica foram

transferidos para um frasco de amostragem de 1,5 ml e diluídos para 1 ml, usando acetona. A análise GC-MS foi conduzida em um espectrômetro de massa quadrupolo (ThermoFisher ISQ7610, Cambridge, UK) acoplado a um cromatógrafo gasoso (ThermoFisher Trace 1600, Cambridge, UK), conforme mostra a Figura 13, equipado com um amostrador automático AI1310 e um banco de dados espectral de massa NIST (National Institute of Standards and Technology). A coluna capilar Restek™ Rtx 35ms (30 m × 0,25 mm id x 50 µm) foi usada para a separação dos produtos e o hélio foi usado como gás de arraste com vazão constante de 1 mL/min.

Figura 13. Espectrômetro de massas acoplado a cromatógrafo gasoso.



Os produtos sólidos, originados a partir da gaseificação das amostras de endocarpo em água supercrítica, foram caracterizados através das análises SEM-EDX e DRX, para determinação da sua composição elementar e investigação de sua estrutura morfológica. Os testes foram realizados nos laboratórios das Universidades de Birmingham e Aston.

Todos os resultados obtidos a partir da realização das análises de caracterização das amostras de endocarpo bem como dos testes de caracterização dos produtos obtidos, são apresentados no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas etapas de impregnação e caracterização das amostras de endocarpo, controle e impregnadas, do planejamento e realização dos testes experimentais de SCWG, sem catalisador, a partir do emprego da MSR, dos testes de gaseificação de amostras impregnadas com catalisador, bem como da avaliação de desempenho do processo e a caracterização e quantificação dos produtos formados, são apresentados e discutidos nesse capítulo.

4.1.DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA NULA (pH_{zpc})

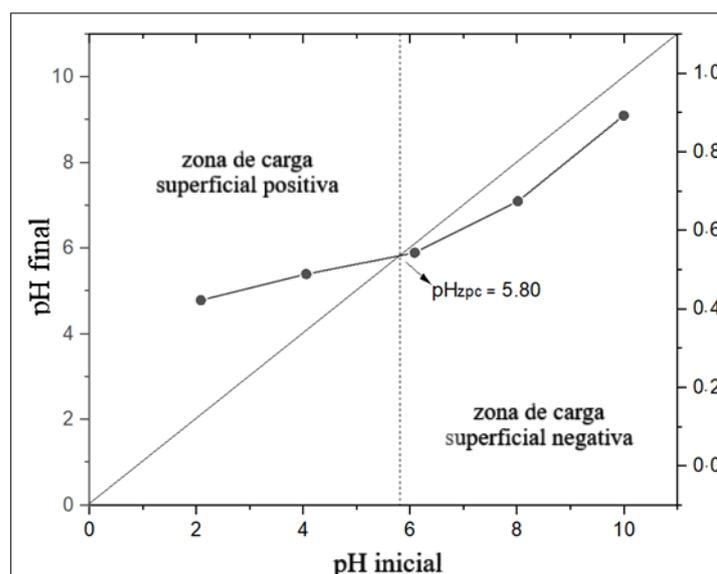
Após a agitação magnética a 300 rpm, por 24 horas, aferiu-se o pH das cinco soluções previamente preparadas com a mistura biomassa/solução salina de níquel na concentração de 0,1 M. Os valores iniciais e finais medidos para o pH das soluções estão na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de pH aferidos antes e depois da agitação magnética.

pH inicial	pH final
2	4,8
4	5,4
6	5,9
8	7,1
10	9,1

De acordo com a descrição do método de desvio de pH por Kumar e Reddy (2019) e Khanal *et al.*, (2020), construiu-se um gráfico com os valores de pH aferidos e, a partir de então, determinou-se o pH_{zpc} através da identificação do pH no qual a curva construída intercepta a linha $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$. Dessa forma, segundo o gráfico elaborado com o auxílio do software OriginPro versão 8.5, apresentado na Figura 14, obteve-se um valor de 5,8 para o pH_{zpc} .

Figura 14. Determinação do pH de carga nula, de acordo com o método de desvio de pH.



O valor obtido para o pH_{zpc} determina um pH ácido, que está de acordo com o estabelecido em experimentos similares com biomassas lignocelulósicas relatados na literatura (Richardson *et al.*, 2010; Kuncoro *et al.*, 2018).

De acordo com Kumar e Reddy (2019), o pH da solução de impregnação tem um papel fundamental no aumento da concentração de metais na biomassa. Isso porque em solução aquosa, os componentes da biomassa lignocelulósica podem tornar-se protonados ou desprotonados, o que permite a presença de cargas, aumentando assim o número de sítios ativos para a impregnação do metal na biomassa.

Para Kleinubing *et al.*, (2010), a influência do pH da solução na impregnação metálica pode ser explicada pelo fato de haver competição entre H^+ com íons de metais pesados através de uma combinação de mecanismos: troca iônica e formação de complexos metálicos superficiais. Esta competição é aumentada em baixo pH, por isso a absorção de metal é menor. O aumento do valor do pH torna esse efeito menos intenso e os íons de metais pesados são facilmente eliminados. Segundo os autores, os sítios da superfície são protonados e a superfície se torna carregada positivamente quando os valores de pH são reduzidos. Quando o pH é inferior ao pH_{zpc} , ocorre baixa absorção de níquel devido ao maior acúmulo de íons H^+ na solução, que compete com a espécie metálica $[Ni(H_2O)_6^{2+}]$. Quando o pH aumenta em direção ao valor pH_{zpc} , a impregnação de níquel aumenta devido à densidade de carga negativa no endocarpo e à atração eletrostática favorável entre espécies positivas e partículas de biomassa (Richardson *et al.*, 2010).

Assim, as soluções para impregnação da biomassa foram preparadas e o pH foi ajustado para 5,8, de modo a intensificar a carga metálica e a dispersão do catalisador no interior da matriz das amostras do endocarpo de coco.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Nessa seção, são apresentados os resultados obtidos para os testes de caracterização das amostras controle e impregnadas da biomassa: análises imediata e elementar, análises termogravimétricas TG/DTG/DTA, análises SEM-EDX e DRX.

4.2.1. Análises imediata e elementar

Somente os resultados obtidos para a análise imediata das amostras do endocarpo de coco *in natura* foram apresentados e discutidos nesse trabalho. De acordo com o apresentado nos estudos desenvolvidos por Kumar e Nanda (2019; 2020), não há diferenças significativas entre os resultados da análise imediata para amostras controle e as amostras impregnadas com catalisadores à base de níquel, uma vez que foi detectada uma baixa concentração de níquel nas amostras impregnadas, impactando pouco nos resultados obtidos para os teores de cinzas, umidade e voláteis da biomassa.

Os valores encontrados para os teores de cinzas, voláteis, umidade e carbono fixo desta biomassa são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados da análise imediata obtidos para o endocarpo da casca do coco.

Análise imediata (%)	
Umidade	3,2
Voláteis	77,5
Cinza	2,9
Carbono Fixo	19,6

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, o endocarpo possui teores de umidade de 3,2%, de material volátil de 77,5 %, 2,9% de cinzas e cerca de 19,6 % de carbono

fixo. Resultados similares sobre a caracterização do endocarpo da casca de coco têm sido reportados na literatura (Ahmad *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021a). A partir desses resultados, é possível inferir que o endocarpo da casca do coco é uma boa fonte combustível para produzir energia de modo eficiente, em função dos seus baixos conteúdos de cinzas e umidade. Os maiores teores de material volátil e carbono fixo favorecem a gaseificação desta biomassa, uma vez que tais características implicam em uma ignição mais rápida e maior queima de carvão, aumentando assim o rendimento e eficiência do processo (García *et al.*, 2012; Sturion *et al.*, 1998).

Os resultados obtidos para os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre presentes nas amostras controle e amostras impregnadas (1 e 2M) são apresentados na Tabela 6. Os dados são apresentados em porcentagem, em base seca e livre de cinzas.

Tabela 6. Resultados da análise elementar para as amostras controle e impregnadas

Elementos	Controle (%)	1M (%)	2M (%)
C	49,0	45,7	37,9
H	6,2	5,5	5,1
N	0,3	0,8	2,6
O	41,6	43,5	45,9
S	*nd	*nd	*nd

*nd – não detectado.

A amostra do endocarpo da casca de coco in natura apresentou 49,0 % de carbono, 6,2 % de hidrogênio, 0,3 % de nitrogênio e 44,5 % de oxigênio. Para a amostra impregnada 1M, foram obtidos menores teores de carbono e hidrogênio, 45,7 e 5,5 %, respectivamente, enquanto os teores de nitrogênio (0,8 %) e oxigênio (43,5 %) foram maiores que os observados na amostra controle. Aumentando-se a concentração da solução de impregnação para 2 M, constatou-se a intensificação dos eventos de redução nas quantidades de C e H e aumento nos teores de N e O. Não foi detectada a presença de enxofre em nenhuma das amostras analisadas.

Nanda *et al.*, (2016b) obtiveram resultados semelhantes, relatando o decréscimo no teor de carbono e o incremento na concentração de oxigênio, como resultado do aumento da presença de níquel na biomassa (sob a forma de nitratos), devido à incorporação de extrativos solúveis na solução aquosa do sal metálico, integrando espécies hidratadas ou hidroxiladas de sais metálicos.

O teor de hidrogênio foi reduzido de 6,2 %, na amostra controle, para 5,1 % no endocarpo da casca de coco impregnada com a solução 2M. Isso pode ter ocorrido devido à

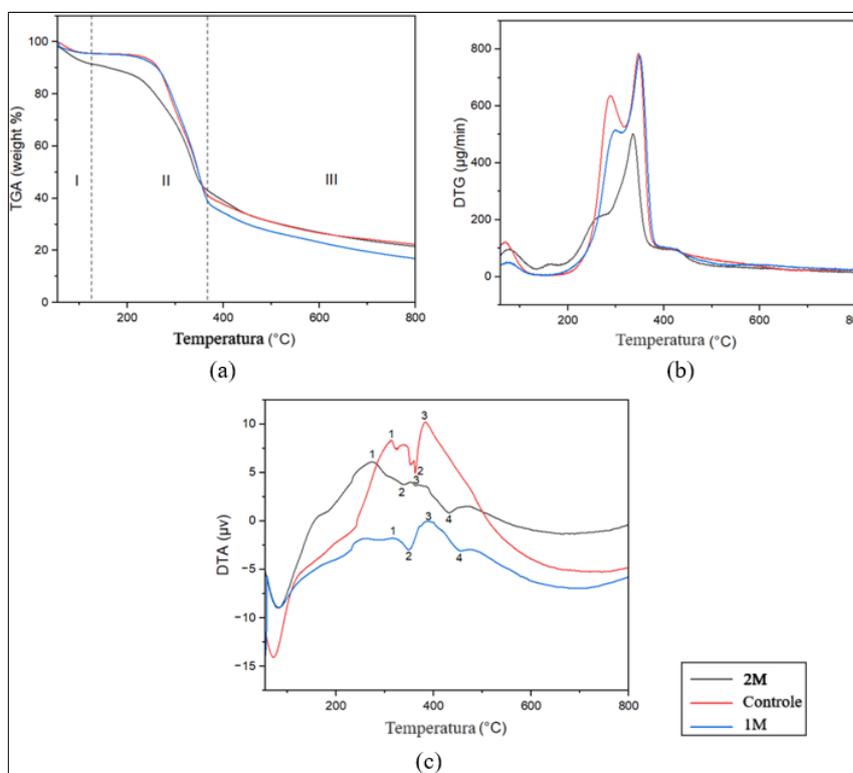
desprotonação de grupos oxigenados na superfície, e à substituição de pelo menos um átomo de hidrogênio por íons metálicos de níquel do grupo hidroxila. O aumento observado na concentração de nitrogênio, de até 2,6 % na amostra com a maior concentração do catalisador (2M) ocorreu em função da maior incorporação de nitrato de níquel (NiNO_3^+) e cátions de amônio (NH_4^+) na superfície das amostras do endocarpo impregnadas (Richardson *et al.*, 2010).

A partir dos resultados obtidos na análise elementar, confirmou-se a presença de níquel nas amostras impregnadas devido às alterações características nas concentrações dos constituintes C,H,O e N. A realização das análises indicadas a seguir objetivou determinar o comportamento dos componentes das amostras controle e impregnadas durante SCWG, bem como avaliar o efeito do catalisador na perda de peso e voláteis durante o aquecimento e na formação de resíduo sólido.

4.2.2. Análises Termogravimétricas (TG/DTG/DTA)

A decomposição térmica característica para as amostras controle e amostras impregnadas foi feita e os resultados obtidos estão representados nas curvas da Figura 15.

Figura 15. Análises TG (a), DTG (b) e DTA (c) para as amostras de endocarpo da casca de coco controle e impregnadas.



Conforme a Figura 15a, a decomposição térmica das amostras de endocarpo divide-se em três estágios distintos: o estágio (I), que termina aos 125°C aproximadamente, refere-se à perda de umidade e liberação de alguns componentes voláteis; o estágio (II), atribuído ao processo de desvolatilização, que ocorre entre 125 e 366°C; e o estágio (III), que se caracteriza por uma lenta degradação a partir dos 366°C, em função da formação de alcatrão e carvão.

A principal diferença observada na Figura 15a está associada à redução na concentração de compostos lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) nas amostras impregnadas. Como a solução de impregnação apresentou baixo pH e as amostras ficaram submetidas a essa condição com agitação por 72h, pode-se inferir que este fato contribuiu para intensificar a decomposição dos componentes estruturais da biomassa (Said, 2017).

Ainda de acordo com a Figura 15a, a maior perda de peso em função do aumento da temperatura (84 %) e o menor teor de carvão produzido (15 %) ocorreram na amostra impregnada 1M. As amostras 2M e controle apresentaram menores perdas de peso, de 79,4 e 78,6 %, respectivamente. Conforme o discutido por Nanda *et al.*, (2016b), isso se deve à atividade catalítica do níquel na degradação térmica da amostra 1M, acelerando a taxa geral de reação sob altas temperaturas e, subsequentemente, reduzindo a quantidade de carvão produzido. Entretanto, de acordo com Kang (2016), o aumento na concentração do catalisador pode não favorecer a dispersão do metal nas amostras. Assim, a atividade catalítica do níquel na degradação térmica do endocarpo é reduzida, o que certamente produz impactos nas taxas de reação de decomposição e no processo de desvolatilização, contribuindo para os decréscimos na perda de peso, como foi observado para a amostra impregnada 2M em comparação com a amostra 1 M.

Observando a curva DTG apresentada na Figura 15b, nota-se a presença de três picos definidos para todas as amostras analisadas. O primeiro pico, entre 50 e 130°C, representa a perda de peso devido à liberação de umidade com o aquecimento das amostras. Os picos entre 200 e 318°C e de 318 a 380°C, indicam a decomposição da hemicelulose e celulose, respectivamente. Acima de 380 °C ocorre a degradação da lignina. Através da análise da altura dos picos, observou-se que a amostra impregnada 2M apresentou reduzida perda de massa entre 50 e 380°C. Para Singha *et al.*, (2016), isso ocorre devido à decomposição da forma hidroxilada do níquel (Ni(OH)₂) para NiO e H₂O.

O termograma diferencial, como resultado da análise DTA das amostras, é exibido na Figura 15c. Nessa imagem, destaca-se a presença de três picos principais. Os picos 1 e 3, a 270

e 310°C, representam os eventos exotérmicos de decomposição da hemicelulose e lignina, enquanto no pico 2, a 350°C, há evidência de decomposição endotérmica da celulose. Um pico adicional (pico 4), a aproximadamente 450 °C, foi observado para as amostras impregnadas. De acordo com Richardson *et al.*, (2010) esse pico está relacionado à formação de nanopartículas de níquel, com a redução de NiO para Ni. Para Nanda *et al.*, (2016b), Devi e Kannan (2007) e Kolytyn *et al.*, (1999), esse evento pode estar associado à redução das espécies Niⁿ⁺ para espécies metálicas de níquel por átomos de carbono da celulose amorfa e hemicelulose, o que geralmente ocorre na faixa de temperatura entre 400 e 500°C. Por essa razão, recomenda-se a adoção dessa faixa de temperatura para o processo SCWG usando catalisador de níquel.

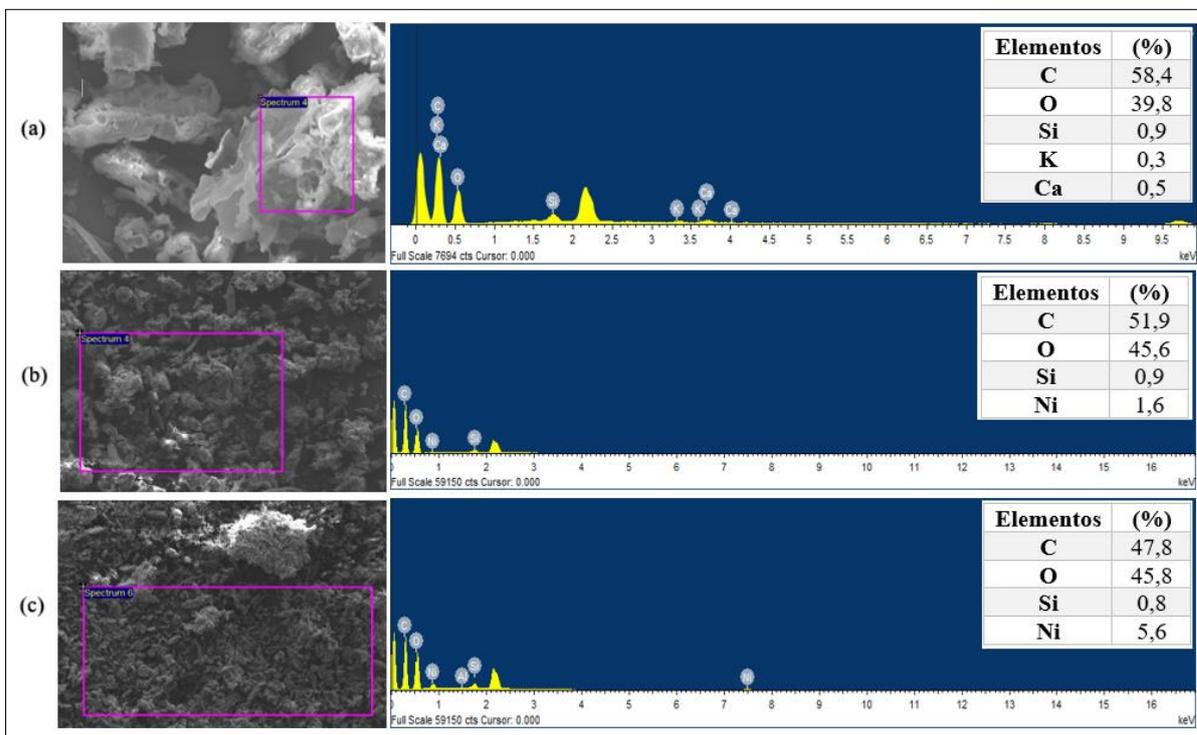
A partir da comparação das curvas obtidas nas análises DTG e DTA para as amostras impregnadas 2M e 1M, foi possível inferir que o aumento da concentração de níquel contribuiu positivamente na pirólise da celulose, hemicelulose e lignina, a partir da redução da temperatura de decomposição para cada constituinte.

Constatada a presença de níquel nas amostras de endocarpo impregnadas e o seu efeito em sua decomposição térmica, tornou-se imprescindível determinar a concentração do metal e visualizar, através de imagens microscópicas, o aspecto das amostras de casca de coco controle e impregnadas. Tais informações foram obtidas a partir da análise SEM-EDX.

4.2.3. Análise SEM-EDX

Os resultados obtidos para a análise SEM-EDX das amostras do endocarpo de coco, controle e impregnadas, são apresentados na Figura 16.

Figura 16.Espectro SEM-EDX para as amostras controle (a), 1 M (b) e 2 M (c).



De acordo com o espectro EDX apresentado na Figura 16a, a amostra controle apresentou 58,4 % de carbono e 39,8 % de oxigênio. Metais alcalinos, como o silício, cálcio e potássio, foram também encontrados, totalizando uma concentração de 1,7 %. Para a mostra impregnada 1 M, obteve-se 51,9 % de carbono e 45,6 % de oxigênio. Em relação à amostra 2 M, assim como foi observado na análise elementar, obteve-se um menor teor de carbono, de 47,8 %, em decorrência do aumento da concentração de níquel na amostra. Percebeu-se também que os conteúdos detectados pela análise EDX para o carbono estão maiores do que os obtidos a partir da análise elementar. Segundo Ahmad *et al.*, (2021), isso ocorre devido à não detecção de outros elementos como o nitrogênio e o hidrogênio.

De acordo com as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), constata-se a presença de agregados constituídos por partículas de níquel, em ambas as amostras impregnadas (Figuras 16b e 16c), o que confirma a incorporação dessas partículas na estrutura da biomassa.

Um pico característico da presença de níquel foi observado a 0,88 keV no espectro EDX das amostras impregnadas. Autores também detectaram picos de níquel nesta mesma condição, nas análises das biomassas da cana de açúcar e madeira impregnadas com esse catalisador (Kumar e Reddy; 2019 e Nanda *et al.*, 2016b).

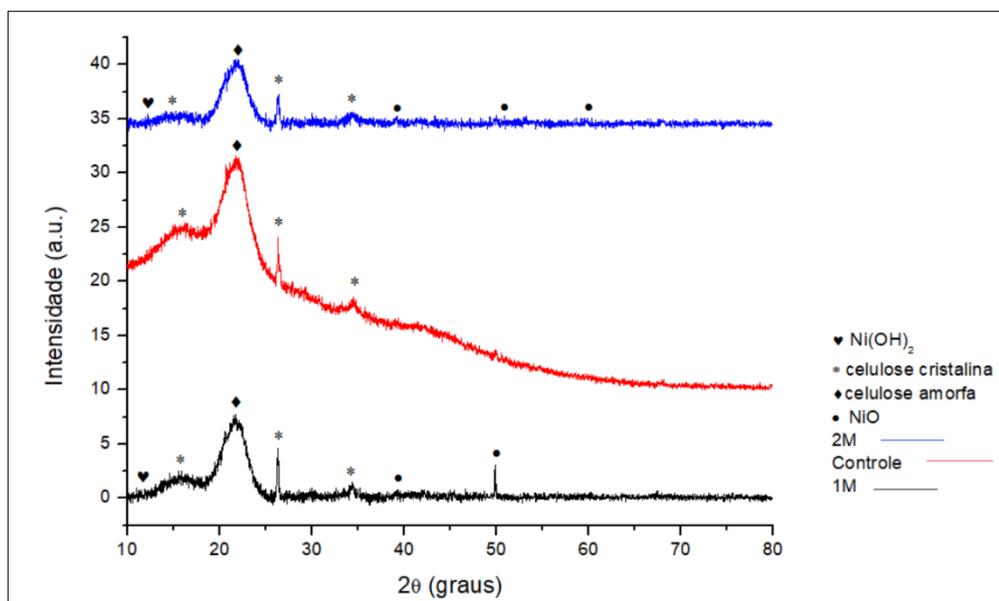
Através da análise EDX foi possível também determinar a concentração de níquel nas amostras impregnadas. Foram obtidos 1,6 e 5,6 % de níquel para as amostras impregnadas 1M e 2M, respectivamente. Em estudos similares, Richardson *et al.*, (2010) e Nanda *et al.*, (2016b) relataram 2 e 1,2 % de níquel nas biomassas da madeira e casca de trigo, impregnadas com a solução 1M. Apesar da amostra 2M apresentar um teor de níquel quase três vezes superior ao obtido para a amostra 1M, é importante destacar que as características do endocarpo de coco, como a presença de fibras, pode ter afetado a concentração do metal nas amostras impregnadas, consequentemente afetando também a atividade do catalisador durante SCWG.

Para detectar o tamanho das partículas de níquel presentes nas amostras de biomassa impregnadas, realizou-se a análise DRX.

4.2.4. Análise DRX

Os resultados obtidos para a análise DRX das amostras controle e das impregnadas estão na Figura 17.

Figura 17. Difratomogramas característicos para as amostras controle e impregnadas do endocarpo do coco.



A partir da análise do difratograma obtido para a amostra controle, observa-se a presença de picos a 16,3°, 26,3° e 34,5°, que caracterizam a presença da celulose cristalina, e um pico a

21,8°, que se refere à celulose amorfa. Para a amostra impregnada 1 M, foram detectados picos a 15,6°, 26,3° e 34,4°, que indicam que há celulose no estado cristalino e um pico a 21,9°, representando a celulose em seu estado amorfo (Kumar *et al.*, 2019; Koltypin *et al.*, 1999; Sarki *et al.*, 2011). Resultados equivalentes têm sido encontrados na literatura, demonstrando a incorporação do níquel através dos efeitos de deslocamento na detecção dos picos que caracterizam as regiões amorfa e cristalina da celulose (Kumar *et al.*, 2019; Richardson *et al.*, 2010).

A presença de nanopartículas de níquel na amostra impregnada 2M, está relacionada aos picos identificados nas posições 12,2°, 39,2°, 49,9° e 59,6°, representando o níquel nas formas Ni^{+2/+3}. O primeiro pico relaciona-se com a presença da forma hidroxilada do níquel, enquanto os demais caracterizam a presença de níquel sob a forma de óxido (Kumar *et al.*, 2019; Richardson *et al.*, 2010). Para a amostra impregnada 1M, picos a 10,9° e 39,2° foram detectados, indicando a presença de níquel nas formas Ni(OH)₂ e NiO, respectivamente. Comparando os difratogramas obtidos para ambas amostras impregnadas, pode-se inferir que o aumento na concentração de níquel contribuiu para redução na intensidade dos picos, o que significa que a detecção do níquel se tornou mais difícil (Kang, 2016). Um pico adicional observado a 59,6°, no difratograma para a amostra impregnada 2 M, representa a presença do NiO (Kumar *et al.*, 2019; Richardson *et al.*, 2010).

Para detecção do tamanho das partículas de níquel (L), utilizou-se a Equação 13 (Salavati-Niasari; Mir e Davar, 2010):

$$L = \left(\frac{k\lambda}{\beta(2\theta).\cos\theta} \right) \quad (13)$$

Onde: k é a constante de Scherrer, cujo valor é geralmente assumido como 0,9; λ é o comprimento de onda do raio-x utilizado (0,15405 nm para a radiação Cu K α), β é a largura total na metade do comprimento máximo do pico e θ é o ângulo Bragg, ambos em radianos (Ingham e Toney, 2014; Saleh, 2021).

Para confirmar a presença de partículas de níquel dispersas em nanoescala, o tamanho das mesmas deve ser inferior a 100 nm (Saleh, 2021). Assim, substituindo os dados obtidos através da análise DRX na Equação (13), foram obtidos os tamanhos médios de 7,2 e 13,5 nm, para as amostras impregnadas 1M e 2M, respectivamente. Estudos prévios têm documentando a presença de nanopartículas de níquel distribuídas na biomassa, com tamanhos entre 7 e 80 nm

(Kumar *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2020; Richardson *et al.*, 2020). O maior tamanho de partículas com o incremento na concentração de níquel na biomassa, bem como a consequente redução na dispersão do metal e sua área superficial, foi relatado por Kang (2016). Desta forma, é evidente que o tamanho da partícula do níquel tem influência significativa em sua atividade catalítica.

4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PROCESSO SCWG DO ENDOCARPO DA CASCA DE COCO SEM CATALISADOR

Considerando o desenvolvimento da MSR com a aplicação do planejamento experimental Box-Behnken, 15 corridas experimentais foram realizadas para a gaseificação da amostra controle do endocarpo em água supercrítica. Foram admitidas três variáveis e três níveis, com três corridas experimentais para o ponto central. Os valores obtidos das variáveis independentes e de resposta estão na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento de experimentos Box-Behnken e variáveis de resposta.

Corrida	A- Temperatura (°C)	B-Tempo de residência (min)	C- Concentração de biomassa (%)	Variáveis de resposta (%)			
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
1	450	20	20	7,1	3,9	58,6	30,4
2	500	60	25	7,3	0,9	48,7	43,2
3	450	60	20	6,5	1,3	64,2	28,1
4	500	40	20	8,3	0,5	48,3	43,0
5	450	40	25	4,2	4,1	67,0	24,8
6	450	40	25	1,7	3,9	62,8	31,7
7	400	20	25	4,5	9,0	75,8	10,7
8	500	20	25	9,5	3,2	40,7	46,8
9	450	40	25	5,8	4,6	64,5	25,1
10	450	20	30	1,8	5,4	73,7	19,2
11	450	60	30	3,8	1,1	69,1	26,0
12	500	40	30	5,8	0,3	38,5	55,5
13	400	40	30	0,2	4,8	78,8	16,2
14	400	40	20	5,5	5,5	74,1	14,9
15	400	60	25	2,3	5,8	74,9	13,8

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, o CO₂ é o componente majoritário no gás, atingindo a concentração de 78,8 mol %, a 400°C, 4 min e concentração de biomassa de 30% (corrida n° 13). O teor mínimo de CO₂ (38,5 mol %) foi alcançado durante as condições experimentais apresentadas na corrida experimental 12 (500°C, 30% e 40 min). Segundo Okolie *et al.*, (2019), a temperatura é um parâmetro que afeta significativamente a gaseificação em água supercrítica, principalmente se o processo ocorre na ausência de catalisadores. A produção de maiores teores de CO₂ a temperaturas não tão altas é uma consequência da reação de descarboxilação que usualmente ocorre nessas condições (Amrullah e Matsumura, 2018; Samiee-Zafarghandi *et al.*, 2018).

Quanto à concentração de CH₄, é possível observar, na Tabela 7, que o máximo teor obtido foi de 55,5 mol %, considerando a gaseificação a 500°C, 40 min e concentração de biomassa de 30 % (corrida experimental n° 12). A 400°C, 20 min e 25 % de biomassa (corrida n° 7), observou-se o menor teor de CH₄ (10,7 mol%). Demirel, Erkey e Ayas (2021) e Elif e Nezihe (2016) relataram aumentos na concentração de CH₄, quando a temperatura foi elevada na SCWG. De acordo com os autores, isso ocorreu devido à intensificação das reações de metanação de CO e CO₂ sob elevadas temperaturas.

De modo genérico, é possível inferir que as mudanças nas concentrações de CO₂ e CH₄ no gás em decorrência das alterações nas condições de temperatura do processo SCWG, estão de acordo com o descrito na literatura. Ambos os componentes foram destacados como majoritários durante o processo. Resultados similares foram reportados por Borges *et al.*, (2019), cujas concentrações máximas obtidas para o CH₄ e CO₂, na gaseificação não catalítica da biomassa do eucalipto em água supercrítica, a 450°C e tempo de residência de 30 min, atingiram 16 e 62 mol%, respectivamente.

A Tabela 7 mostra ainda que a maior produção de H₂ (9,5 mol%) foi alcançada durante a gaseificação a 500°C, com 25% de biomassa e tempo de residência de 20 min (corrida n° 8). A 400°C, 30 % de biomassa e tempo de reação de 40 min (corrida n° 13), obteve-se o menor teor de H₂, de apenas 0,2 mol %. Sobre a produção de CO, foi verificado que as condições experimentais apresentadas na corrida n°7 (400°C, 25 % de biomassa e 20 min) favoreceram a obtenção do maior teor desse componente gasoso, de 9,0 mol %. Entretanto, com o aumento da temperatura, concentração de biomassa e tempo de reação, segundo as condições apresentadas na corrida n° 12, observou-se uma queda na produção de CO. Para Wang *et al.*, (2021b), a redução na concentração de CO e intensificação da produção de H₂ com o aumento da

temperatura, atribui-se ao favorecimento das reações de deslocamento gás-água e de reforma a vapor, que são dominantes sob elevadas temperaturas.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, a partir da SCWG da biomassa em 25% de concentração, temperatura de 500°C, e tempo de residência de 20 min (corrida n°8), obteve-se um gás contendo 9,5 mol% de H₂, 3,2 mol% de CO, 40,7 mol% de CO₂ e 46,8 mol% de CH₄. Composições similares têm sido reportadas na literatura, como a obtida por Borges *et al.*, (2019) em seu estudo de gaseificação não catalítica de chips de eucalipto em água supercrítica às condições de 500°C e 30 min (H₂ = 12,05 mol%, CO = 5,90 mol%, CO₂ = 51,68 mol% e CH₄ = 25,25 mol%).

A composição típica de um gás obtido a partir da gaseificação tradicional da biomassa é de 18,3 % de CO; 35,5 % de CO₂; 21,5 % de H₂ e 15,8 % de CH₄ (Basu, 2018). Assim, observa-se que os teores de H₂ obtidos nesse estudo estão menores que os obtidos para o processo tradicional de gaseificação.

A produção de teores muito baixos para o H₂, como o observado nas corridas de números 6, 10 e 13, aliada aos elevados rendimentos de CO₂ no gás, podem indicar uma possível presença de O₂ no meio de reação. Apesar da realização de purgas seguidas do sistema com o gás inerte, o nitrogênio não foi mantido no interior do reator como estratégia para pressurizar inicialmente o sistema, conforme o realizado em alguns estudos (Kumar e Reddy, 2019; Nanda *et al.*, 2016b; Nanda *et al.*, 2017), o que pode ter permitido alguma presença de ar no interior do reator, e conseqüentemente a ocorrência de oxidação.

Segundo García-Jarana *et al.*, (2022), a presença de O₂ remanescente no meio pode reduzir a concentração de gases combustíveis devido à ocorrência das reações representadas pelas Equações 14 e 15:



Além disso, a presença de CO e/ou CO₂ pode reduzir a formação de H₂, contribuindo com o aumento na produção de CH₄ a partir das reações (Equações 16 e 17):



Assim, a possível presença de O₂ no meio de reação pode ter contribuído para a obtenção de maiores teores de CH₄ e CO₂ no gás.

As baixas concentrações obtidas para o H₂ podem ser também um resultado das perdas por emissão fugitiva durante o intervalo de tempo entre a coleta e armazenamento do gás em bolsas de amostragem e a realização da análise de caracterização em cromatógrafo gasoso, uma vez que o H₂ é um gás de difícil armazenamento em função da sua baixa densidade.

O cálculo do erro experimental relativo à determinação da concentração dos componentes gasosos obtidos a 450°C, 40 min e 25 % de concentração de biomassa, revelou a obtenção de 3,9 ± 1,2 mol % de H₂, 4,2 ± 0,2 mol % de CO, 64,7 ± 1,2 mol % de CO₂ e 27,2 ± 2,3 mol % de CH₄. O maior erro, de 2,3 %, foi obtido para a composição de CH₄, o que indica uma maior flutuação na determinação experimental desse componente. Entretanto, de modo geral, pode-se admitir que os erros obtidos foram baixos e podem ser considerados aceitáveis, uma vez que resultam de pequenas falhas decorrentes das atividades experimentais de coleta e análise do gás.

É importante salientar que o efeito das diversas condições de temperatura, tempo de residência e concentração de biomassa empregados, sobre a produção dos componentes gasosos, deve ser avaliado. Como uma das etapas de desenvolvimento da MSR, realizou-se a análise de variância (ANOVA), com o auxílio do software *Design Expert*, para compreender melhor o efeito de cada variável na produção dos constituintes gasosos a partir da gaseificação da amostra controle de biomassa em água supercrítica. Segundo Bezerra *et al.*, (2008), através dessa análise é possível realizar uma comparação entre a variação resultante do tratamento de dados e a variação oriunda de erros aleatórios relacionados à análise das respostas produzidas. Os resultados da análise ANOVA estão na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados para a análise ANOVA

	H ₂			CO			CO ₂			CH ₄		
	SQ	F	p	SQ	F	p	SQ	F	p	SQ	F	p
	74,83	11,40	0,0011	70,88	19,65	0,0001	2074,27	23,68	<0,0001	2208,54	28,89	<0,0001
Modelo	Significante			Significante			Significante			Significante		
A	42,23	19,30	0,0011	51,56	42,89	<0,0001	2037,77	69,80	<0,0001	2206,47	86,59	<0,0001
B	31,44	14,37	0,0030	0,0084	0,007	0,9347	28,05	0,96	0,6469	0,053	0,002	0,9645
C	1,16	0,53	0,4827	19,31	16,06	0,0021	8,45	0,29	0,6089	2,01	0,079	0,7840
Falta de ajuste	15,28	0,39	0,8705	14,09	12,29	0,0775	312,26	7,81	0,1186	250,27	1,84	0,3996
	Não significante			Não significante			Não significante			Não significante		

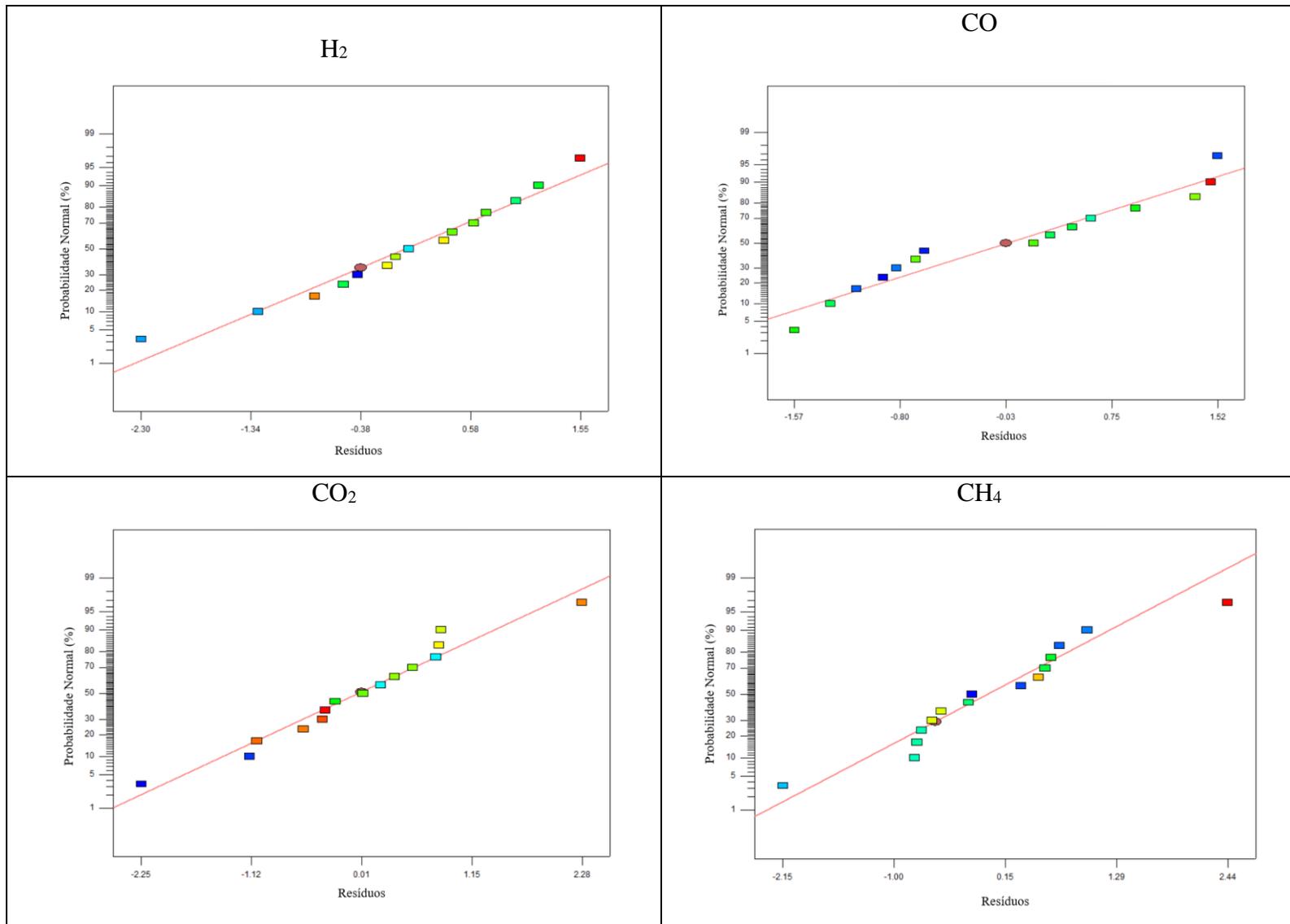
Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros estatísticos: soma dos quadrados (SQ), valor de probabilidade (p) e valor F. Os elevados valores de F associados com baixos valores de probabilidade (p) demonstram a significância do modelo obtido (Baig *et al.*, 2011). Valores

de probabilidade menores que 0,0001 para o CO₂ e CH₄, e de 0,0001 e 0,0011 para o H₂ e CO, confirmam que o modelo é significativo. A significância de cada variável SCWG é dada pelo valor de p. Baixos valores p indicam a significância da variável (Baig *et al.*, 2011). Assim, a variável temperatura (A) foi destacada como a mais influente na composição de todos os componentes gasosos. Para as concentrações de CO e H₂, as variáveis tempo de residência (B) e a concentração de biomassa (C) foram também apontadas como significantes, respectivamente. Assim, os fatores que mais impactaram a produção de H₂ foram, nessa ordem: a temperatura, a concentração de biomassa e o tempo de residência.

A não significância para a falta de ajuste é também um resultado estatístico importante, indicando que o modelo matemático proposto se adequa aos dados experimentais (Samiee-Zafarghandi *et al.*, 2018).

Gráficos apresentando a probabilidade normal dos resíduos para cada variável de resposta são apresentados na Figura 18. A partir da análise dos gráficos, é possível observar que os pontos dos dados estão relativamente próximos à linha reta de distribuição normal ajustada, o que indica que os resíduos estão normalmente distribuídos para os resultados da análise ANOVA e, portanto, estes resultados são válidos (Baig *et al.*, 2011).

Figura 18. Gráficos de probabilidade normal dos resíduos.



A partir da modelagem de regressão linear, foi possível estabelecer relações entre as variáveis de resposta e os fatores independentes adotados. As equações obtidas para o modelo estão na Tabela 9. As equações e análises entre os valores experimentais e preditos pelo modelo, a partir dos indicadores R^2 , R^2 ajustado e R^2 predito, foram obtidas utilizando o software *Design Expert*.

Tabela 9. Equações do modelo para as variáveis de resposta.

Variáveis de resposta (%)	Equações Finais	R^2	R^2_{aj}	R^2_{pred}
H ₂	4,93 + 2,30A - 1,98B - 0,38C	0,7566	0,6902	0,6004
CO	3,61 - 2,54A + 0,032B - 1,55C	0,8428	0,7999	0,6784
CO ₂	62,62 - 15,96A + 1,87B + 1,03C	0,8659	0,8294	0,7221
CH ₄	28,63 + 16,61A + 0,081B + 0,50C	0,8874	0,8567	0,7733

Segundo Qiu *et al.*, (2014), o coeficiente de determinação (R^2) deve ter valor de pelo menos 0,8 para exibir com precisão a consistência e eficiência do modelo. Valores de R^2 próximos a 1 indicam boa adequação do modelo para os dados experimentais. Conforme exibido na Tabela 9, os valores obtidos para R^2 estão entre 0,8 e 0,9, indicando a significância do modelo proposto. .

Os coeficientes de determinação ajustado (R^2_{aj}) e predito (R^2_{pred}) também foram calculados. Como pode ser observado, as divergências entre os coeficientes de determinação ajustado (R^2_{aj}) e os coeficientes de determinação predito (R^2_{pred}) foram inferiores a 0,2, o que denota uma razoável concordância entre eles (Samiee-Zafarghandi *et al.*, 2018).

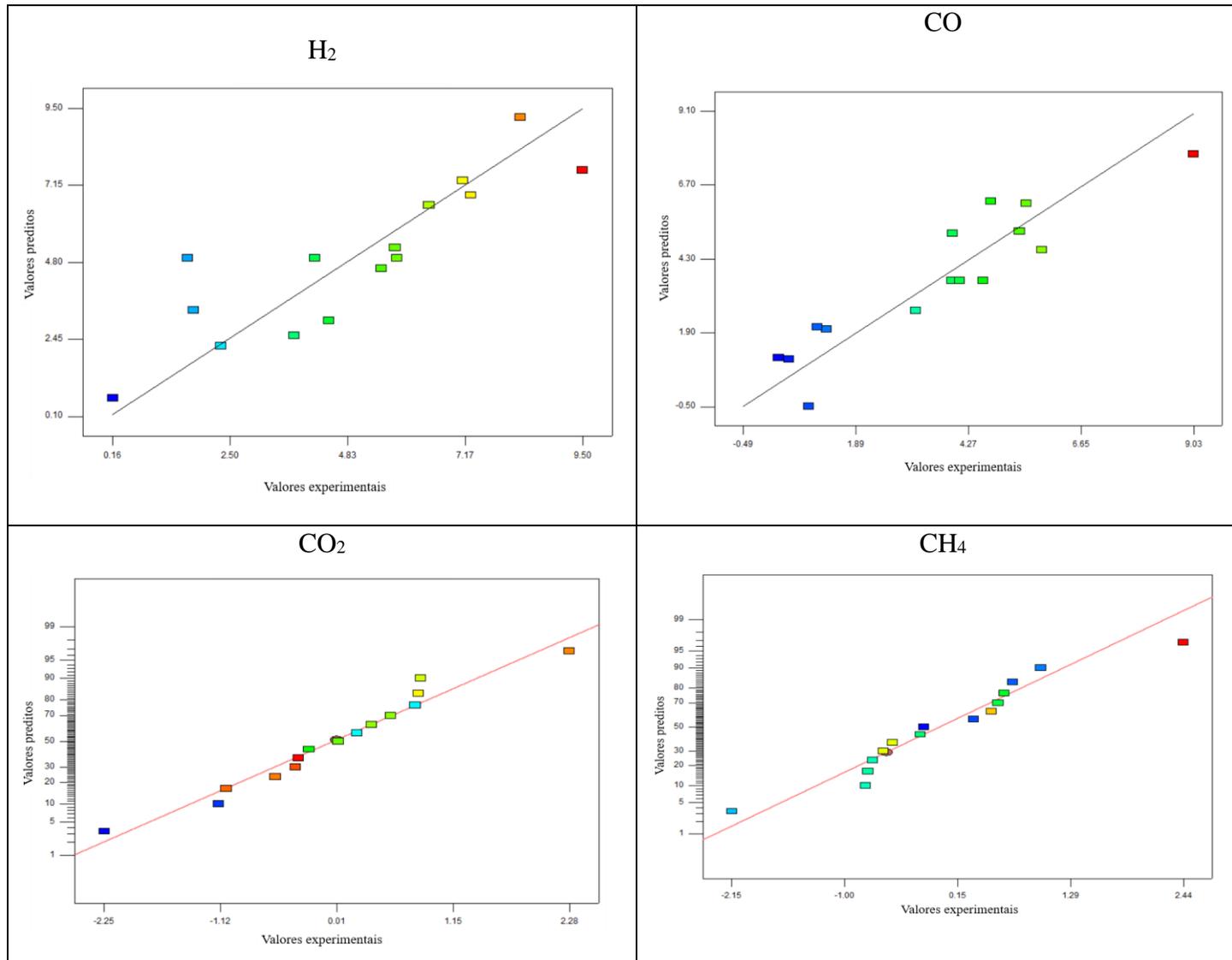
Lilja e Linse (2022), definem o R^2_{aj} como o valor R^2 modificado, considerando o número de variáveis preditas usadas no modelo. O seu valor é sempre menor que o valor R^2 . A partir da observação do valor ajustado, é possível avaliar se os dados da equação de regressão estão ajustados adequadamente. Quanto maior o valor do R^2_{aj} melhor é a equação de regressão, uma vez que implica que as variáveis independentes são capazes de explicar as variações na variável dependente em questão. Assim, os maiores valores (acima de 0,8) relacionados às variáveis de resposta CO₂ e CH₄ demonstram um melhor ajuste das equações de regressão na expressão do efeito das mudanças das variáveis dependentes (A, B e C) sobre as concentrações de CO₂ e CH₄.

O coeficiente de determinação predito indica o quanto o modelo de regressão é capaz de prever as variáveis de resposta. Assim como o estabelecido para o valor do R^2_{aj} , o seu

valor é sempre inferior ao valor do coeficiente R^2 . Os maiores valores (acima de 0,7), foram obtidos para as concentrações de CO_2 e CH_4 , o que indica uma melhor característica de predição do modelo na determinação destas variáveis de resposta.

A relação entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais são apresentados na Figura 19. Foi possível observar que os valores seguem uma tendência linear de distribuição, principalmente nos gráficos que representam os resultados obtidos para as determinações do CO_2 e CH_4 , o que sugere uma concordância satisfatória entre os mesmos.

Figura 19.Valores experimentais e preditos para as variáveis de resposta.



Portanto, considerando-se as condições experimentais investigadas na presente tese, pode-se admitir que a MSR mostrou-se uma eficiente ferramenta de modelagem para predição da composição do gás obtido a partir da gaseificação da amostra controle d endocarpo de coco usando água supercrítica.

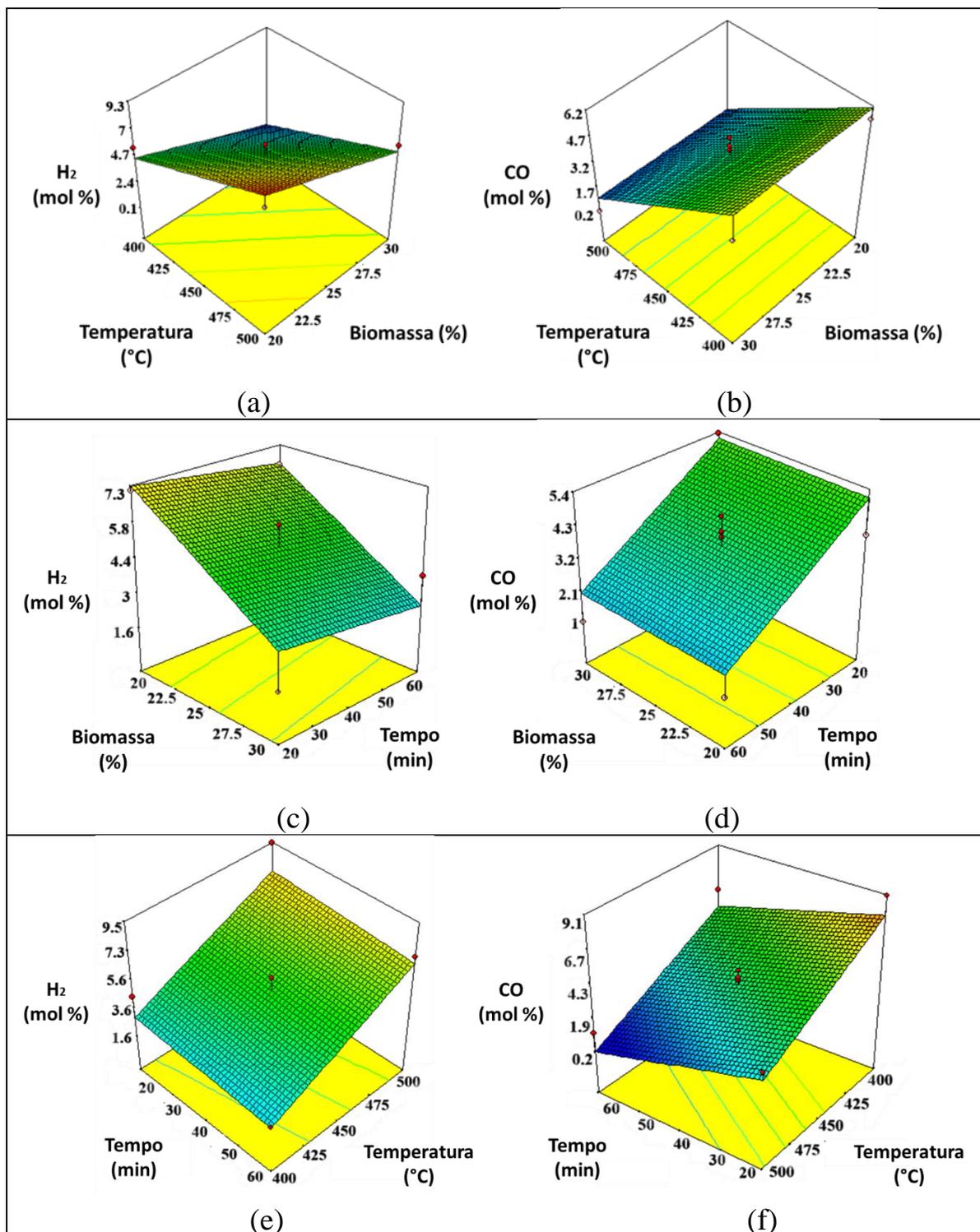
Mais detalhes sobre a influência das variáveis temperatura, tempo de residência e concentração de biomassa, na concentração dos componentes gasosos, são apresentados a seguir.

4.3.1. Efeito das variáveis de processo nas concentrações de H₂ e CO

Na Figura 20, apresentam-se os gráficos tridimensionais obtidos a partir da MSR, que representam os impactos das variáveis temperatura, concentração de biomassa e tempo de residência, na produção de H₂ e CO a partir da SCWG da amostra controle do endocarpo de coco.

A análise dos gráficos da Figura 20a,b revela que, com o aumento da temperatura de 400 para 500°C, houve um incremento na concentração de H₂, enquanto a produção de CO foi reduzida. Trabalhos na literatura têm relatado resultados similares (Borges *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2018). De acordo com o princípio de Le Chatelier, as reações de reforma associadas à produção de H₂ são endotérmicas, portanto, favorecidas por elevadas temperaturas (Su *et al.*, 2020). CO e vapor d'água atuam como reagentes na reação de deslocamento gás-água, importante rota relacionada com a produção de H₂, também favorecida pelo aumento de temperatura. Assim, mais hidrogênio é produzido a partir do consumo de monóxido de carbono durante essa reação. Além disso, CO também é consumido através da reação exotérmica de metanação (Demirel; Erkey e Ayas, 2021; Nanda *et al.*, 2017).

Figura 20. Gráficos tridimensionais do efeito das variáveis de processo na produção de H₂ (a,c,e) e CO (b,d,f).



Segundo o apresentado na Figura 20c, o teor de H₂ foi consideravelmente reduzido com o aumento da concentração de biomassa (de 20 para 30%), admitindo a temperatura constante

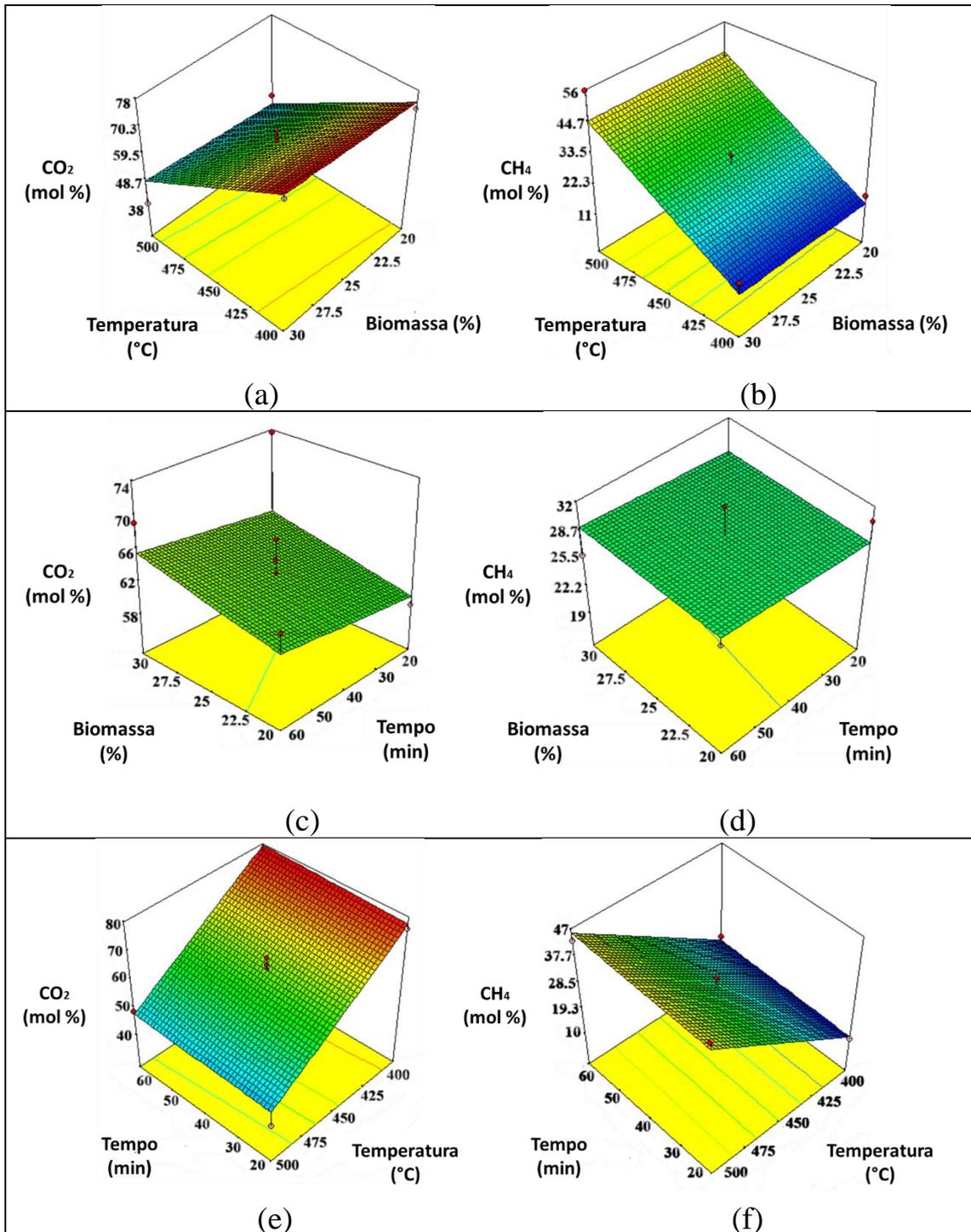
de 450°C. Alguns autores descreveram o mesmo perfil de mudança sem seus estudos (Adar; Ince e Bilgili, 2020; Demirel; Erkey e Ayas, 2021). Na Figura 20d, verifica-se um leve decréscimo na concentração de CO, para as mesmas condições experimentais. Nanda *et al.*, 2017, também descreveram esse comportamento. As reações de hidrólise, reforma a vapor e deslocamento gás-água são limitadas na presença de maiores concentrações de biomassa, o que culmina em redução nos rendimentos de H₂ e CO. Isso ocorre porque uma elevada concentração de alimentação de biomassa, implica na presença de uma menor quantidade de água, limitando assim a reação da água com os hidrocarbonetos (Nanda *et al.*, 2017; Samiee-Zafarghandi *et al.*, 2018).

O efeito do tempo de residência na produção de H₂ e CO é apresentado nas Figura 20e,f. Na Figura 20e, um leve decréscimo no teor de H₂ é observado, quando o tempo de reação aumentou de 20 para 60 min, e a concentração de alimentação de biomassa manteve-se fixa em 25%. Okolie (2021) percebeu que a produção de H₂, considerando a temperatura de gaseificação de 500°C, aumentou até os primeiros 15 min de reação, apresentando declínio nos minutos seguintes, até os 60 min finais. Outros estudos mostram que a produção de H₂ não é modificada consideravelmente com mudanças no tempo de residência (Williams e Onwudili, 2005). Essas divergências entre os resultados da literatura podem ser atribuídas à relação da variável tempo com os outros fatores de processo, como a temperatura, por exemplo. Pesquisadores têm apontado que a combinação de temperaturas inferiores a 500°C e longos tempos de reação não favorece a produção de H₂ (Borges *et al.*, 2019; Nanda *et al.*, 2017). O mesmo perfil de mudança foi constatado para a concentração de CO, como mostra a Figura 20f. Segundo a literatura, longos tempos de residência favorecem as reações de hidrogenação e metanação, consumindo CO e H₂ para produzir CH₄ (Chen *et al.*, 2020; Cao *et al.*, 2018).

4.3.2. Efeito das variáveis de processo nas concentrações de CO₂ e CH₄

Os gráficos tridimensionais apresentados na Figura 2 evidenciam a influência das variáveis temperatura, concentração de biomassa e tempo de residência, na produção de CO₂ e CH₄ a partir da SCWG da amostra controle do endocarpo do coco.

Figura 21. Gráficos tridimensionais do efeito das variáveis de processo na produção de CO₂ (a,c,e) e CH₄ (b,d,f).



De acordo com o apresentado na Figura 21a, a produção de CO₂ foi reduzida com o incremento na temperatura de 400 a 500°C, considerando o tempo fixo de reação de 40 min. Wang *et al.*, (2020) e Ruya; Purwadi e Lim (2020) notaram a mesma tendência em seus

experimentos de SCWG de biomassa. Segundo esses autores, a predominância de CO₂ no gás obtido a partir de menores temperaturas (por exemplo, 400°C), é consequência das reações de descarboxilação de ácidos orgânicos que ocorrem nessas condições. Com o aumento da temperatura, na região supercrítica, a água se torna um potente agente oxidante, favorecendo as reações de formação de radicais livres, o que leva à redução na fração de CO₂ no produto gasoso. Em relação à produção de CH₄, a Figura 21b mostra um incremento significativo como resultado do aumento da temperatura do processo. À medida que a temperatura aumenta, a metanação de CO₂ e CO e as reações de deslocamento gás-água são favorecidas, aumentando o conteúdo de hidrogênio e metano no gás produzido (Yildirim e Ballice, 2019).

A Figura 21c,d, evidencia que o aumento na concentração de biomassa de 20 para 30%, considerando a temperatura constante de 450°C, produziu pequenas alterações nos rendimentos de CO₂ e CH₄. De acordo com a Figura 21c, o teor de CO₂ sofreu um discreto aumento com a intensificação da concentração de biomassa. Kumar e Reddy (2019) obtiveram um resultado semelhante. Segundo os autores, com o aumento da concentração de biomassa, as reações de reforma dos compostos intermediários são retardadas, o que diminui o rendimento de gás. Entretanto, as reações de craqueamento ganham importância em detrimento das reações de reforma, o que contribui principalmente para aumentar os rendimentos de CH₄, CO₂ e carvão. De fato, na Figura 21d, observa-se que o aumento da concentração de biomassa favorece ligeiramente a produção de CH₄. Demirel, Erkey e Ayas (2012) também relatam que o rendimento de CH₄ aumentou quando a concentração de biomassa foi ampliada de 2,5% para 5%. Autores têm explicado que as reações de metanação e hidrogenação são promovidas em experimentos de gaseificação em água supercrítica com altas concentrações de biomassa (Nanda *et al.*, 2017).

O efeito do tempo de residência na produção de CO₂ e CH₄ não foi muito pronunciado, como mostra a Figura 21e,f. O aumento no tempo de residência, de 20 para 60 min, considerando a concentração de biomassa fixa em 25%, produziu um leve incremento no conteúdo de CO₂ (Figura 21e). Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Nanda *et al.*, 2017; Nanda *et al.*, 2018; Okolie, 2021). A produção de CH₄ também não sofreu alterações muito relevantes com a mudança do tempo de reação. Na Figura 21f, percebe-se um discreto aumento da concentração de CH₄ com o aumento do tempo de residência. Cao *et al.*, (2018) e Amrullah e Matsumura (2018) apresentaram conclusões similares em seus estudos.

Segundo eles, a reação de metanação é favorecida por maiores tempos de residência durante a SCWG.

A influência das variáveis independentes no desempenho do processo SCWG sem catalisador (EG, EGC e EGH) também foi investigada. A próxima seção apresenta mais detalhes sobre esse estudo.

4.3.3. Efeito das variáveis independentes no desempenho do processo SCWG do endocarpo de coco sem catalisador

Os efeitos da temperatura, tempo de residência e concentração de alimentação de biomassa na determinação dos parâmetros de desempenho da SCWG do endocarpo de coco sem catalisador são apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12, respectivamente.

Para análise do efeito do aumento de temperatura, de 400 a 500°C, foram considerados os dados obtidos para a gaseificação do endocarpo com 20% de alimentação e tempo de residência de 40 minutos. Os resultados estão na Tabela 10.

Tabela 10. Influência da temperatura nos valores de EGC, EGH e EG.

T (°C)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)
400	18	24	26
500	39	56	42

Na Tabela 10, observam-se que todas as eficiências do processo crescem com o aumento da temperatura. Segundo Cao *et al.*, (2018), as reações endotérmicas de reforma a vapor são favorecidas com o incremento da temperatura, contribuindo para a intensificação da produção de gás e conseqüentemente da eficiência total do processo de gaseificação (EG).

Os máximos valores, obtidos a 500°C, foram de 39 e 56 %, para a EGC e EGH, respectivamente. Autores têm apresentado resultados similares (Demirel; Erkey e Ayas, 2021; Basu, 2010). Para Amrullha e Matsumura (2018), esses resultados se devem à aceleração da taxa de reação de gaseificação a temperaturas mais elevadas. Além disso, a combinação de temperaturas maiores com mais baixas concentrações de alimentação de biomassa, como a considerada nesse estudo (20%), contribuem para intensificar a conversão de carbono durante o processo, aumentando assim a EGC. O incremento na EGH é um resultado do favorecimento

das reações de metanação, hidrogenação e reforma a vapor quando altas temperaturas são empregadas, o que culmina na produção de maiores rendimentos de CH₄ e H₂.

A influência do incremento no tempo de residência (de 20 a 60 min) nas eficiências de processo, à temperatura de 500°C e 25% de concentração de biomassa, é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Influência do tempo de residência nos valores da EGC, EGH e EG.

Tempo (min)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)
20	33	51	34
60	37	47	40

De acordo com os resultados, longos tempos de residência favoreceram a EGC e EG. Estudos apontam que maiores tempos de reação são essenciais para que as reações de craqueamento se completem, obtendo-se um maior rendimento para o produto gasoso (Nanda *et al.*, 2019). Entretanto, uma discreta redução de 51 para 47% foi observada para o valor da EGH quando o tempo de residência foi aumentado para 60 min. Conforme discutido por Borges *et al.*, (2019) e Nanda *et al.*, (2017), a combinação de elevados tempos de reação e temperaturas de processo em torno de 500°C não favorecem a produção de H₂, o que contribui diretamente para a redução do valor da EGH.

Tabela 12. Efeito da concentração de biomassa nos valores de EGC, EGH e EG.

Concentração de biomassa (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)
20	32	42	40
30	30	23	38

A Tabela 12 apresenta os efeitos da concentração de biomassa, de 20 para 30%, nos valores das eficiências de gaseificação a 450°C e 60 min.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que os valores das EGC e EG foram levemente reduzidos com o aumento na concentração de biomassa. A maior concentração de alimentação de biomassa implica em redução da quantidade de água, o que impacta na ocorrência de muitas reações, devido à redução das transferências de calor e massa, diminuindo as eficiências do processo (Cao *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2020). A redução

mais significativa no valor da EGH, de 42 para 23%, pode ser atribuída ao maior decréscimo na produção de H₂ com o aumento na concentração de biomassa, uma vez que as reações de deslocamento gás-água e de reforma, principalmente associadas à obtenção desse componente gasoso, são limitadas nessas condições (Nanda *et al.*, 2017; Samiee-Zafarghandi *et al.*, 2018).

4.3.4. Influência das variáveis do processo no rendimento dos produtos da SCWG do endocarpo da casca de coco sem catalisador

Os rendimentos dos produtos obtidos na SCWG do endocarpo de coco sem catalisador estão na Tabela 13.

Tabela 13. Rendimentos dos produtos sólido, líquido e gasoso obtidos na SCWG das amostras controle.

Corrida	Variáveis			Produtos		
	A-Temperatura (°C)	B-Tempo de residência (min)	C-Concentração de biomassa (%)	Sólido	Líquido	Gás
1	450	20	20	10,1	59,6	30,3
2	500	60	25	12,3	47,5	40,1
3	450	60	20	9,7	49,9	40,3
4	500	40	20	11,5	46,1	42,4
5	450	40	25	14,7	61,3	24,0
6	450	40	25	9,8	58,1	32,0
7	400	20	25	15,7	65,4	18,8
8	500	20	25	15,7	50,3	33,9
9	450	40	25	12,5	66,1	21,3
10	450	20	30	13,9	59,1	26,9
11	450	60	30	14,9	47,2	37,8
12	500	40	30	13,5	45,2	41,2
13	400	40	30	13,7	60,7	25,5
14	400	40	20	12,3	61,2	26,5
15	400	60	25	12,5	61,6	25,8

Na Tabela 13, observa-se que o aumento da temperatura de 400 para 500°C, mantendo-se constantes o tempo de residência e concentração de biomassa, levou a maiores rendimentos de gás e menor produção de resíduos sólidos e líquidos. O mesmo ocorreu em relação às mudanças no tempo de reação de 20 para 60 min, admitindo fixas as condições de temperatura e concentração de alimentação de biomassa. Sobre os efeitos da concentração de biomassa,

nota-se que um aumento de 20 para 30% em massa, na quantidade de biomassa adicionada, provocou reduções nos rendimentos de líquidos e gases, enquanto a produção de sólidos foi favorecida.

De fato, o maior rendimento de gás (42,4%) foi produzido durante a gaseificação sob 500°C, 40 min e 20% de biomassa (corrida n°4). Baixos teores de sólidos e líquidos, em torno de 45 e 12%, respectivamente, foram alcançados à temperatura de 500°C e o tempo de residência de 40 min (corridas n°4 e n°12). A produção mais acentuada de resíduos sólidos, acima de 14 %, ocorreu quando concentrações de biomassa acima de 25% foram empregadas, como mostram as corridas n°7 e n°11.

Os resultados na presente tese estão consistentes com os encontrados na literatura (Borges *et al.*, 2018; Nanda *et al.*, 2018; Okolie, 2021). Os autores explicaram que temperaturas e tempos de residência mais elevados promovem reações hidrotérmicas associadas à produção de gás, incluindo reações secundárias que convertem espécies de alto peso molecular, como o alcatrão, em gases. Os pesquisadores também descreveram que concentrações mais altas de alimentação de biomassa, dificultam a interação entre a biomassa e a água supercrítica, conduzindo à formação de componentes complexos que não são facilmente gaseificados. Tais condições inibem reações importantes como a hidrólise, reduzindo o rendimento líquido e aumentando o conteúdo sólido (Orooji *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020).

Para avaliar o erro experimental associado à quantificação dos produtos de reação, foram conduzidas três corridas com replicações do ponto central, representado pela concentração de biomassa de 25%, temperatura de 450 °C e tempo de residência de 40 min. Os resultados mostraram que foram obtidos $12,3 \pm 1,6\%$, $61,8 \pm 2,8 \%$ e $25,8 \pm 4,2 \%$, de produtos sólido, líquido e gasoso, respectivamente. O maior erro obtido (4,2%) pode ser considerado aceitável, uma vez que perdas no balanço de massa, associadas aos desafios no processo de coleta de produtos, são recorrentes na realização de atividades experimentais, culminando na ocorrência de erros.

Na próxima seção, são apresentadas informações sobre o efeito de diferentes concentrações de catalisador, além das variáveis de processo, nas reações de gaseificação das amostras de endocarpo impregnadas com níquel, e conseqüentemente, nos indicadores de desempenho do processo e rendimentos de produtos formados.

4.4. GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DO ENDOCARPO DE COCO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

O efeito da impregnação de amostras do endocarpo de coco com níquel sob diferentes concentrações (1M e 2M) na SCWG foi inicialmente determinado através de análises da composição do produto gasoso para um certo número de experimentos. Com o intuito de compreender melhor os efeitos da presença do catalisador e realizar uma comparação entre os resultados obtidos para as diferentes amostras, alguns dos dados obtidos para a caracterização do gás produzido na SCWG da amostra controle foram inseridos nessa seção. Os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14. Composição do produto gasoso gerado na SCWG de amostras controle e das impregnadas.

Corrida	A - Temperatura (°C)	B - Tempo de residência (min)	C - Concentração de biomassa (%)	Composição gasosa (mol %)											
				Controle				1M				2M			
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
2	500	60	25	7,3	0,9	48,7	43,2	8,0	1,0	48,4	42,6	9,2	2,4	49,5	38,9
4	500	40	20	8,3	0,5	48,3	43,0	8,6	3,0	43,7	44,8	9,1	2,0	50,3	38,6
8	500	20	25	9,5	3,2	40,7	46,8	13,0	7,7	42,8	36,7	15,2	4,5	44,1	36,2
14	400	40	20	5,5	5,5	74,1	14,9	5,8	7,0	70,8	16,3	7,5	7,6	69,5	15,4
3	450	60	20	6,5	1,3	64,2	28,1	7,6	12,0	42,0	38,4	10,8	5,3	50,3	33,5
11	450	60	30	3,8	1,1	69,1	26,0	3,9	6,0	49,1	40,9	6,3	3,5	65,4	24,8

Na Tabela 14, observa-se que a impregnação do catalisador na amostra 1M contribuiu para incrementos nas concentrações de H₂, CO e CH₄, e redução no teor de CO₂, em comparação com os valores obtidos para a gaseificação da amostra controle nas mesmas condições operacionais, o que está de acordo com relatos da literatura. Said *et al.* (2017) descreveram que a presença de níquel contribuiu para intensificar a produção de CO e H₂ a partir da gaseificação de biomassa a 500°C. Para Borges *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2019 e Nanda *et al.*, (2016b), o aumento no teor de CH₄ com a adição de níquel é um resultado da ação catalítica na reação de metanação, promovendo uma maior seletividade em relação ao CH₄, reduzindo, conseqüentemente, o teor de CO₂, que é consumido na reação de metanação.

A partir da comparação com os resultados obtidos para a gaseificação da amostra 2M, observa-se que o aumento da concentração de níquel leva a incrementos na produção de CO₂ e

H₂. Essa mesma tendência aparece em outros estudos de SCWG de biomassa. Gong *et al.*, (2014) relataram que o aumento no teor de níquel, de 0 a 5 %, aumentou a produção de H₂ de 1,06 para 3,58 mol/kg, na SCWG de lodo. Kang (2016) também relatou aumentos nos rendimentos de CO₂ com maior concentração de níquel, utilizando como suporte a alumina (Al₂O₃), de 5 para 20%, em massa. Da mesma forma, Lu *et al.* (2019) observaram incrementos nas concentrações de CO₂ e H₂ quando o teor de níquel, suportado em MgO, aumentou de 4 para 16%, em massa. Estes resultados indicaram que o aumento do teor de níquel na biomassa, contribuiu para intensificar a taxa da reação de deslocamento gás-água, aumentando assim a produção de CO₂ e H₂.

Em relação à produção de CH₄ e CO, observou-se uma redução no rendimento desses componentes na maioria dos testes de gaseificação da amostra impregnada 2M. O teor máximo de CH₄ (38,9% em mol) foi alcançado sob as condições experimentais adotadas na corrida 2 (500°C, 60 minutos e 25% em massa de carga de biomassa). Porém, durante a gaseificação das amostras controle e impregnada 1M, nas mesmas condições, foram produzidos 43,2 e 42,6 mol % de CH₄. Da mesma forma, o teor máximo de CO diminuiu de 12,0 mol % (obtido da amostra impregnada 1M) para 5,3 mol %, devido ao aumento na concentração de níquel na amostra impregnada 2M. Porém, comparando os resultados obtidos na SCWG da amostra com o maior teor de níquel, com aqueles obtidos relacionados a gaseificação das amostras controle, ocorreram incrementos na produção de CO. De fato, o níquel é um catalisador de hidrogenação eficaz, que contribui para a decomposição primária da biomassa em CO e H₂, o que justifica a maior presença do monóxido de carbono na amostra 2M impregnada em relação à amostra controle (Nanda *et al.*, 2016b). Entretanto, comparando-se ambas as amostras impregnadas, ocorreu uma redução na concentração de CO. Borges *et al.* (2019) relataram que a redução no rendimento de CO com o aumento da concentração de níquel pode ser atribuída à competição por CO nas reações de metanação e de deslocamento gás-água, para a produção de hidrogênio.

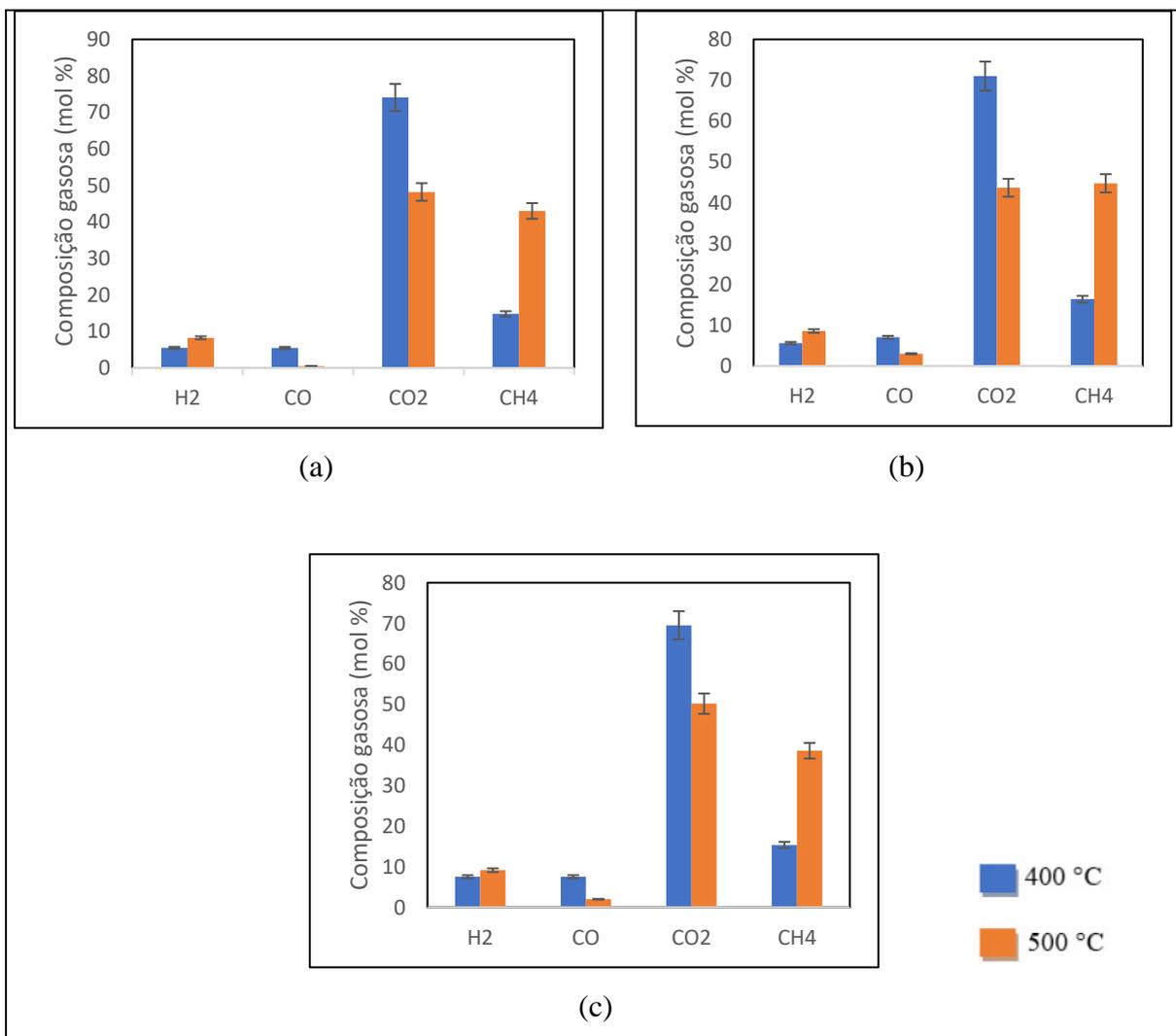
Azadi *et al.* (2012) e Kang (2016) observaram uma diminuição na produção de CH₄ com um aumento no teor de níquel suportado em Al₂O₃, de 5% para 20% em massa. Segundo os autores, isso se deve à sensibilidade da reação de metanação às maiores concentrações de níquel e tamanhos de seus cristais. Além disso, a diminuição da dispersão do níquel afeta a interação com o suporte e a atividade do catalisador nas reações de metanação. Na próxima seção, discute-se o efeito das variáveis temperatura, tempo de residência e concentração de biomassa

na composição do gás, rendimento dos produtos e desempenho da SCWG catalítica do endocarpo de coco.

4.4.1. Efeito da Temperatura

Para estudo do efeito da temperatura na gaseificação catalítica das amostras de endocarpo, considerou-se constante o tempo de residência (40 min) e a concentração de biomassa (20% em massa). Dados obtidos a partir da amostra controle foram também utilizados para comparação. Os gráficos da Figura 22a-c que mostram o efeito da temperatura na composição do gás.

Figura 22. Efeito da temperatura na composição do gás obtido a partir da gaseificação de amostras controle (a), impregnadas 1M (b) e 2M (c).



Como se observa na Figura 22, o aumento da temperatura do processo resultou em maiores rendimentos de H₂ e CH₄ na SCWG das amostras controle, 1M e 2M impregnadas. Entretanto, a produção de CO e CO₂ diminuiu com o aumento da temperatura, para todas as amostras.

As reações de metanação de CO₂ e CO e as de deslocamento gás-água são intensificadas com a temperatura e contribuíram para o aumento nos rendimentos de H₂ e CH₄ no gás produzido (Ingham e Toney, 2014). As reações endotérmicas de reforma a vapor, relacionadas à produção de H₂, são favorecidas por temperaturas de reação mais altas (Saleh, 2021). Apesar da metanação ser exotérmica, a faixa de temperatura utilizada neste estudo não afetou significativamente esta reação.

Observou-se ainda que o efeito da temperatura nas taxas da reação diminuiu com o aumento da concentração de níquel. Por isso, foram detectados pequenos incrementos nos rendimentos de H₂ e CH₄. Por exemplo, para a gaseificação da amostra 2M impregnada, para 40 min e 20% de concentração de biomassa, houve um aumento de 150 e 21% nos rendimentos de CH₄ e H₂, respectivamente, quando a temperatura passou de 400 para 500 °C. Nas mesmas condições, foram observadas maiores porcentagens de aumento para os teores de CH₄ e H₂, considerando a gaseificação das amostras controle e impregnadas 1M.

O efeito da temperatura nos valores de EG, EGC e EGH das amostras controle e das impregnadas estão na Tabela 15.

Tabela 15. Efeito da temperatura nos valores da EGC, EGH e EG.

T (°C)	Controle			1M			2M		
	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)
400	18	24	26	31	42	41	39	65	44
500	39	56	42	45	69	44	53	83	46

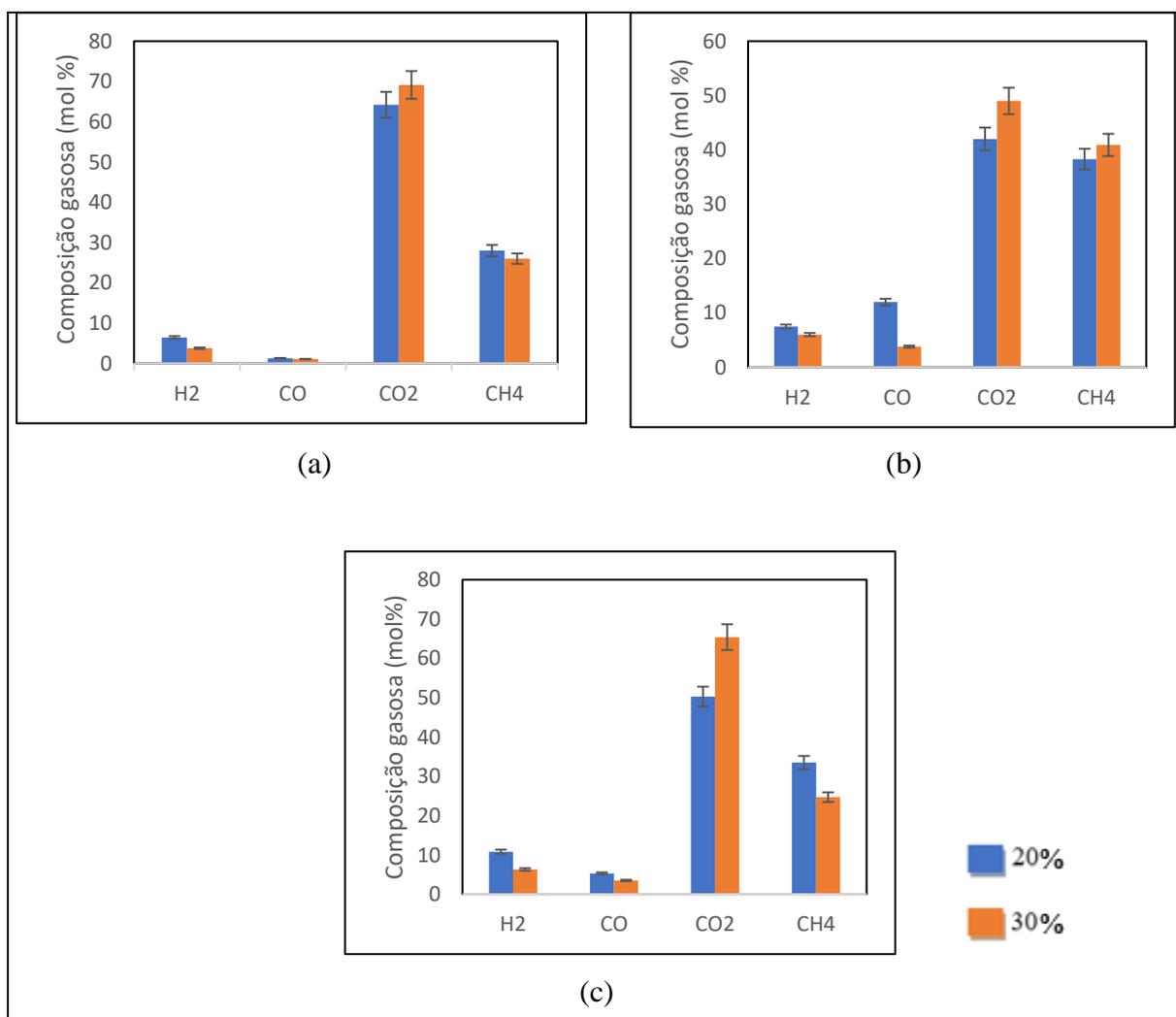
De acordo com os dados apresentados na Tabela 15, os valores de EG, EGC e EGH aumentaram com o incremento da temperatura para todas as amostras devido à intensificação das taxas de reação nessas condições (Nanda *et al.*, 2018). Esses resultados estão de acordo com os descritos por Orooji *et al.*, (2020) e Wang *et al.*, (2020), nos quais o aumento do valor da EGH com o aumento da temperatura está relacionado aos maiores rendimentos de H₂ e CH₄ no gás a 500 °C. Os maiores valores para as EG, EGC e EGH, de 46, 53 e 83%, respectivamente, foram obtidos para a amostra impregnada 2M, a 500 °C. Entretanto, os aumentos mais

significativos para esses valores foram encontrados para as amostras controle, sugerindo uma maior sensibilidade das reações da SCWG à temperatura, na ausência do catalisador.

4.4.2. Influência da concentração de biomassa

O efeito da variável concentração de alimentação de biomassa na composição do gás obtido das amostras controle e impregnadas, à temperatura de 450°C e tempo de residência de 60 min, é ilustrado na Figura 23.

Figura 23. Efeito da concentração de alimentação na composição do gás de amostras controle (a), impregnadas 1M (b) e 2M (c).



De acordo com os gráficos da Figura 23, o aumento da concentração de biomassa, de 20 para 30%, contribuiu para o aumento da produção de CO₂ a partir da gaseificação das

amostras controle e impregnadas. No entanto, reduções nas concentrações molares do H₂ e do CO foram observadas para as mesmas condições de processo. Por exemplo, para a amostra impregnada 2M, constatou-se um aumento de 50,3 para 65,4 mol% no rendimento de CO₂. Em contraste, os rendimentos de H₂ e CO diminuíram de 10,8 para 6,3 mol% e de 5,3 para 3,5 mol %, respectivamente (Figura 6c).

Através da análise dos resultados obtidos para a SCWG das amostras controle (Figura 6a) e 1M impregnada (Figura 6b), percebe-se uma tendência comparável para a produção de CO₂, H₂ e CO. Geralmente, as reações de deslocamento gás-água e de reforma a vapor são menos favoráveis sob altas concentrações de biomassa, levando à diminuição da formação de H₂ e CO₂ ao final da reação (Nanda *et al.*, 2018).

Para a ocorrência da reação de reforma a vapor, é desejável que haja uma quantidade significativa de água para reagir com hidrocarbonetos e produzir H₂ e CO como produtos finais (Nanda *et al.*, 2017; Samiee-Zafarghandi *et al.*, 2018). No entanto, essas reações podem ser aceleradas na presença de catalisadores à base de níquel, conduzindo a uma maior produção de CO₂. De fato, de acordo com os resultados obtidos para as condições experimentais pré-estabelecidas nessa análise, observou-se que o maior incremento no teor de CO₂ foi alcançado para a gaseificação da amostra impregnada 2M, com a maior concentração do catalisador. Comparando os resultados obtidos para a SCWG da amostra impregnada 2M, com os dados encontrados para a amostra impregnada 1M, o aumento no rendimento de H₂ devido ao incremento na concentração de níquel foi insuficiente para promover a produção de H₂ a uma condição de maior concentração de alimentação da biomassa. A diminuição na produção de CO resultou do efeito combinado da maior concentração de biomassa com o mais elevado teor de níquel.

Ao analisar os resultados obtidos para o teor de CH₄ obtido a partir da amostra impregnada 1M (Figura 6b), notou-se uma tendência diferente. Às condições de processo de 450°C e 60 min, ocorreu um leve aumento na produção de CH₄ (de 38,4 para 40,9 mol%) em decorrência do incremento da concentração de alimentação de biomassa até 30%. No entanto, admitindo-se as mesmas condições operacionais, observa-se uma redução no teor de CH₄, de 33,5 para 24,8 mol %, como mostra a Figura 6c. Assim, admite-se que a concentração de CH₄ decresce em função da maior sensibilidade da reação de metanação ao elevado teor de níquel e maior tamanho dos seus cristais.

A influência da variável concentração de alimentação nos valores de EG, EGC e EGH obtidos das amostras controle e impregnadas, estão na Tabela 16.

Tabela 16. Efeito da concentração de biomassa nos valores da EGC, EGH e EG.

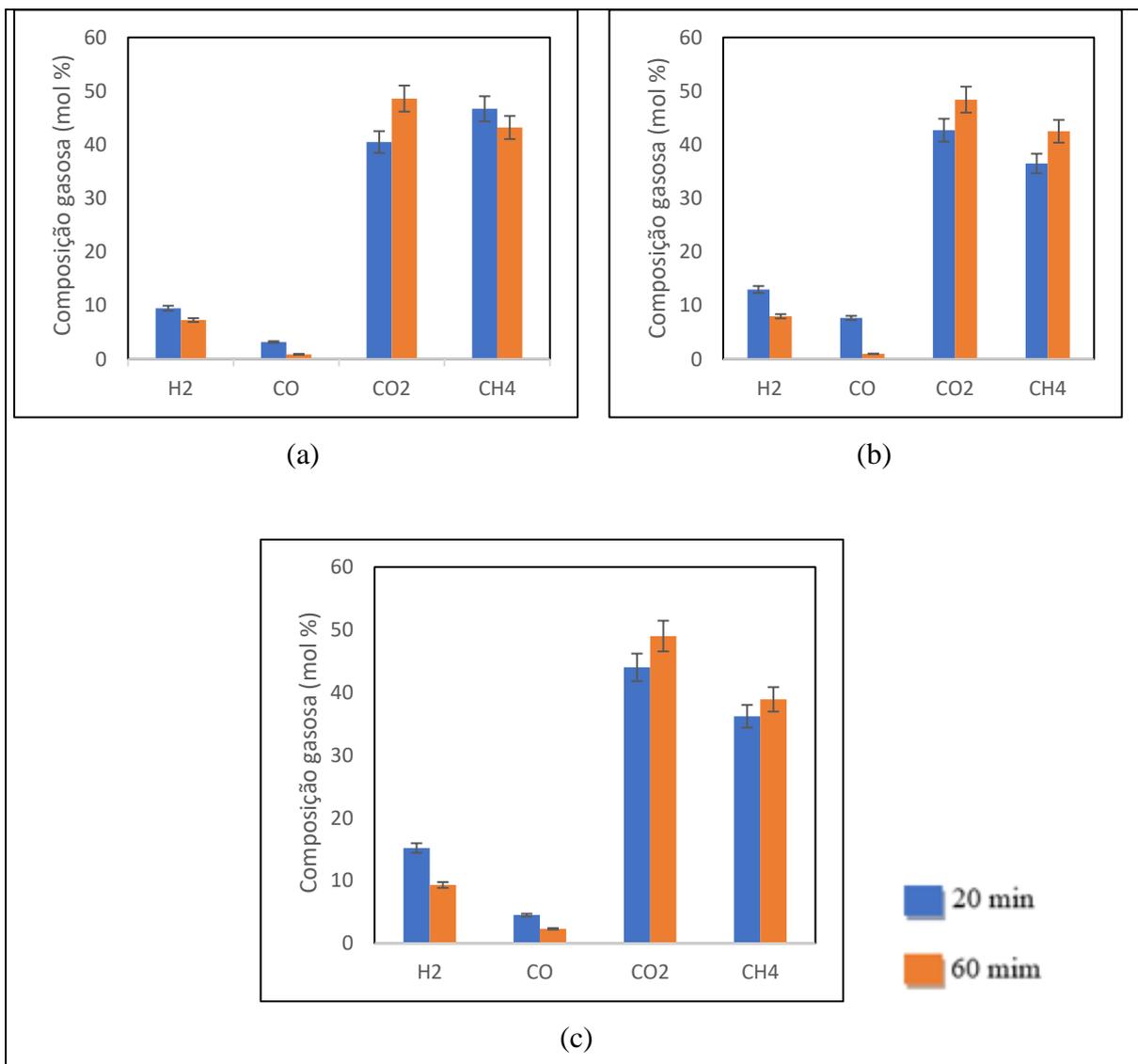
Concentração de biomassa (%)	Controle			1M			2M		
	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)
20	32	42	40	44	61	45	36	98	46
30	30	23	38	43	30	43	45	55	45

Segundo os dados apresentados na Tabela 16, o aumento da concentração de biomassa de 20 para 30%, considerando a SCWG das amostras a 450°C e o tempo de residência de 60 min, levou a decréscimos nos valores da EG, EGC e EGH. Autores têm mostrado que o aumento da concentração de biomassa implica em redução nas transferências de massa e energia entre a biomassa e a água, o que restringe a ocorrência das reações de reforma a vapor e de deslocamento gás-água, reduzindo assim as eficiências de gaseificação (Cao *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020 e Chen *et al.*, 2020). Entretanto, a queda mais significativa, de 56%, foi observada para o valor da EGH obtido para a amostra impregnada 2M, possivelmente, devido aos menores teores alcançados para o CH₄, como consequência do aumento do efeito combinado do maior teor de níquel e maior concentração de alimentação de biomassa.

4.4.3. Efeito do tempo de residência

O efeito do aumento do tempo de residência de 20 para 60 min na composição do gás obtido na SCWG das amostras controle e impregnadas, admitindo a concentração de biomassa de 25% e temperatura de 500°C, é ilustrado na Figura 24a-c.

Figura 24. Efeito do tempo de residência na composição do gás obtido na SCWG das amostras controle (a), impregnadas 1M (b) e 2M (c).



Conforme mostra a Figura 24b,c, a produção de CO₂ e CH₄ foi favorecida com o aumento no tempo de residência de 20 para 60 min para ambas as amostras impregnadas 1M e 2M. Para a amostra impregnada 2M, observou-se que os rendimentos de CO₂ e CH₄ aumentaram ligeiramente de 44,1 para 49,5 mol % e de 36,2 para 38,9 mol %, respectivamente, para tempos de residência mais longos. Entretanto, os rendimentos de H₂ e CO foram reduzidos de 15,2 para 9,2 mol% e de 4,5 para 2,5 mol %, respectivamente, com um aumento no tempo de residência (Figura 24c).

Na Figura 24b, que apresenta os resultados para a gaseificação da amostra 1M impregnada, verificou-se que os teores de H₂ e CO apresentaram decréscimos de 13 para 8 mol% e de 7,7 para 1,02 mol%, quando o tempo de reação aumentou de 20 para 60 min, respectivamente. No entanto, a produção de CO₂ e CH₄ passou de 42,8 para 48,4 mol % e de 36,7 para 42,6 mol %, respectivamente. Resultado semelhante foi observado para a amostra controle nas mesmas condições experimentais (Figura 7a). Entretanto, foi observada uma redução no teor de CH₄ de 46,8 para 43,2 mol%. Assim, é possível inferir que a taxa de reação de metanação, relacionada ao consumo de CO e formação de CH₄, é mais favorecida na presença do catalisador em menor concentração e elevado tempo de residência.

Resultados equivalentes são encontrados na literatura (Pairojpiriyakul *et al.*, 2014). As reações de deslocamento gás-água e de metanação são intensificadas em tempos de residência mais longos, ocasionado a maior produção de CO₂ e CH₄, respectivamente. Sabe-se também que temperaturas inferiores a 500 °C e longos tempos de residência não favorecem a produção de H₂. Assim, para tempos de residência mais longos, as reações de hidrogenação e metanação, que envolvem o consumo de CO e H₂ são potencializadas, resultando em rendimentos reduzidos desses componentes gasosos (Borges *et al.*, 2019; Nanda *et al.*, 2019).

O efeito do tempo de residência nos valores de EG, EGC e EGH para as amostras controle e impregnadas estão na Tabela 17.

Tabela 17. Efeito do tempo de residência nos valores da EGC, EGH e EG.

Tempo de residência	Controle			1M			2M		
	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)	EGC (%)	EGH (%)	EG (%)
20	33	51	34	40	102	43	48	133	44
60	37	47	40	43	63	43	53	84	46

Como mostra a Tabela 17, o maior tempo de reação (60 min) proporcionou valores mais elevados para a EG e EGC para todas as amostras. Esta observação está em concordância com Samiee-Zafarghandi *et al.* (2018), que concluíram que um maior valor de EGC com o aumento do tempo de residência indica um incremento na produção de gás. Além disso, maiores tempos de reação são essenciais para a ocorrência das reações de craqueamento, associadas à produção dos gases (Nanda *et al.*, 2019). No entanto, observou-se que os valores da EGH diminuíram com o aumento do tempo de residência para 60 min devido à promoção de reações de

hidrogenação e metanação, resultando em uma diminuição no rendimento de H₂. O maior valor obtido para a EGH (133%) pode estar relacionado à maior produção de H₂ em tempos de residência mais baixos (20 min). Além disso, o hidrogênio presente na água é participante das reações, o que contribuiu para a obtenção de um valor de EGH superior a 100%.

Considerando o efeito da concentração de níquel e do tempo de residência nas eficiências de gaseificação, o maior percentual de alteração foi encontrado para o valor da EGH (reduzido para 38,2%) obtido para a amostra impregnada 2 M com o tempo de residência de 60 min. Assim, presume-se que o aumento do teor de níquel e do tempo de residência promoveram as reações de hidrogenação, o que ocasionou uma maior redução no valor da EGH.

4.4.4. Efeito do catalisador no rendimento dos produtos formados na SCWG do endocarpo da casca de coco

O efeito da presença e concentração do catalisador nos rendimentos dos produtos obtidos na SCWG das amostras impregnadas foi determinado a partir da análise dos resultados de um certo número de testes. Os resultados estão na Tabela 18.

Tabela 18. Rendimentos obtidos na SCWG das amostras controle e impregnadas.

Corrida	A - Temperatura (°C)	B - Tempo de residência (min)	C - Concentração de biomassa (%)	Controle			1M			2M		
				Sólido (%)	Líquido (%)	Gasoso (%)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gasoso (%)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gasoso (%)
2	500	60	25	12,3	47,5	40,1	11,1	45,7	43,1	8,9	44,8	46,3
4	500	40	20	11,5	46,1	42,4	9,6	45,9	44,4	9,1	44,8	46,1
8	500	20	25	15,7	50,3	33,9	13,3	43,6	43,2	12,9	42,3	44,7
14	400	40	20	12,3	61,2	26,5	11,3	47,3	41,4	11,5	44,2	44,3
3	450	60	20	9,7	49,9	40,3	9,6	45,9	44,5	8,5	45,3	46,2
11	450	60	30	14,9	47,2	37,8	12,4	44,8	42,7	11,7	43,3	45,0

A partir da comparação com os resultados obtidos para a amostra controle, percebe-se que a presença de catalisador nas amostras impregnadas contribuiu para o incremento na produção de gás e reduções dos produtos líquidos e sólidos. A redução mais significativa foi

observada na quantidade de produto líquido, que atingiu o máximo de 61% para a gaseificação da amostra controle, em concentração de 20%, a 400°C e 40 min. De fato, a produção de líquidos é favorecida por condições como menor temperatura e baixa concentração de biomassa (Borges *et al.*, 2019). Considerando as mesmas condições experimentais para a gaseificação da amostra impregnada 2M, a concentração de líquido caiu para 44 %. O menor teor de sólidos (8,5 %) e a mais expressiva produção de gás (46%) foram também obtidos para a amostra impregnada 2M, em concentração de 20%, a 450°C e tempo de residência de 60 min. Assim, esses resultados confirmam o efeito positivo da maior presença de níquel na conversão dos produtos líquidos e sólidos em gás.

Pesquisadores têm descrito a habilidade do níquel em decompor compostos intermediários em gás (Borges *et al.*, 2019 e Kumar e Reddy, 2019). Outros estudos investigaram o efeito do aumento da concentração de níquel em diferentes suportes, na produção de gás na SCWG. Borges *et al.*, (2019), relataram que o maior teor de gás (48%) foi atingido quando uma maior quantidade de catalisador NiFe₂O₄ (2 gramas) foi adicionada à biomassa do eucalipto na gaseificação em água supercrítica. Segundo Lu *et al.*, (2019), o aumento na produção de gás, na presença de uma maior concentração de catalisador, se deve ao maior número de sítios ativos do metal, o que contribui para acelerar as reações de gaseificação, gerando mais produto gasoso. Kang (2016) também descreveu o efeito do aumento da concentração de níquel suportado em Al₂O₃ na gaseificação de resíduos de biomassa em água supercrítica. A concentração de níquel passou de 2,5 para 20% e o maior rendimento total de gás (16,8%) foi alcançado com a utilização de 10% de níquel. O autor ressaltou ainda que menores concentrações de níquel podem desfavorecer o rendimento de gás devido à ausência de componentes ativos durante a gaseificação. Entretanto, concentrações maiores do metal podem dificultar a sua dispersão afetando a atividade catalítica do níquel. Dessa forma, entende-se que a concentração de catalisador presente na biomassa é um fator muito significativo para a obtenção de maiores rendimentos de gás na SCWG. A partir dos resultados experimentais obtidos na presente tese, é possível inferir, portanto, que o aumento da concentração de níquel na biomassa, de 1,6 a 5,6%, produziu efeitos favoráveis na SCWG do endocarpo da casca de coco, obtendo-se um rendimento máximo de gás de 46% e minimizando a produção de líquidos e sólidos.

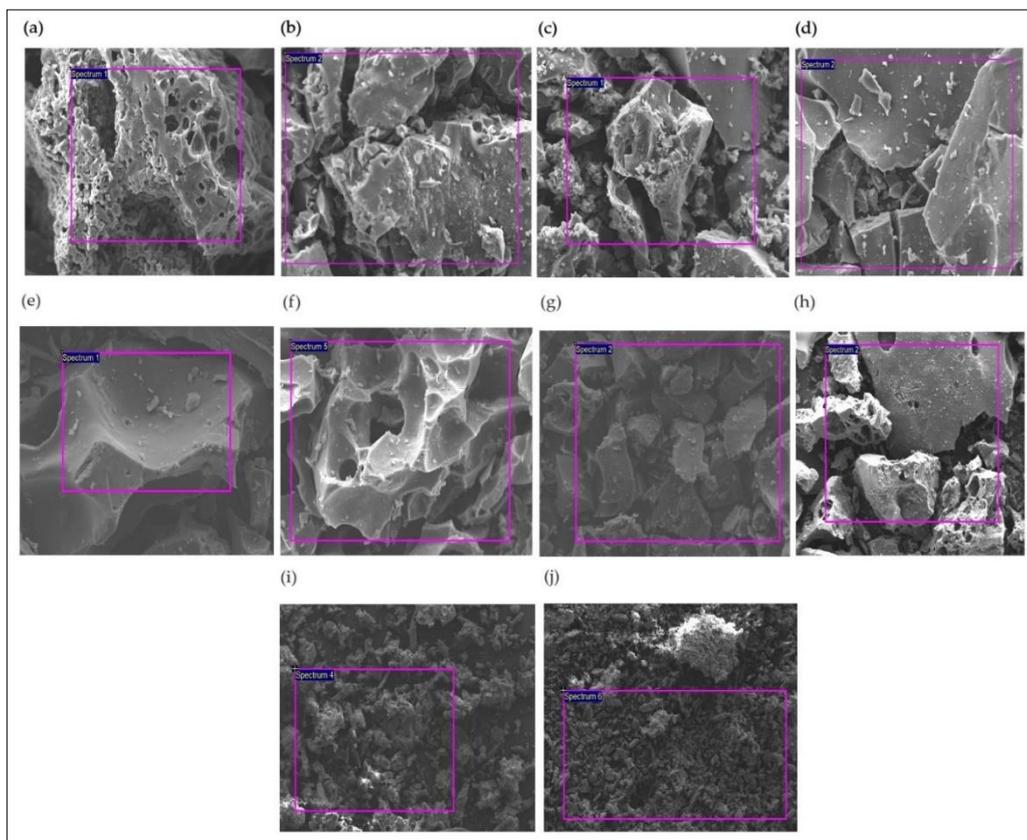
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS OBTIDOS NA SCWG DO ENDOCARPO DA CASCA DE COCO

4.5.1. Caracterização dos produtos sólidos

Os produtos sólidos obtidos na SCWG das amostras do endocarpo de coco impregnadas 1M e 2M, às temperaturas de 400 e 500 °C, com tempos de residência de 20 e 60 min e concentração de biomassa de 25%, foram caracterizados através das análises SEM-EDX e DRX para se avaliar o efeito da concentração de níquel e parâmetros de processo na retenção do catalisador e estrutura morfológica do carvão.

As amostras de carvão analisadas, apresentadas na Figura 25a-h, revelam superfícies mais porosas e fragmentadas do que as observadas para as amostras de endocarpo impregnadas (Figura 25i, j). Além disso, os carvões produzidos a partir das amostras impregnadas 2M (Figura 25a-d) apresentaram em sua estrutura uma maior aparência de poros e fraturas.

Figura 25. Imagens obtidas a partir da análise SEM (ampliação de 200 a 600 μm)



Onde: (a) amostras de carvão produzidas a partir de amostras impregnadas 2M, a 400°C e 20 min, (b) 400°C e 60 min, (c) 500°C e 20 min, (d) 500°C e 60 min; (e) amostras de carvão obtidas através da gaseificação de amostras impregnadas 1M, a 400°C e 20 min, (f) 400°C e 60 min, (g) 500°C e 20 min, (h) 500°C e 60 min; (i) amostra impregnada 1M; (j) amostra impregnada 2M.

Observou-se também que os carvões obtidos a partir das amostras impregnadas 1M (Figura 25g, h) e 2M (Figura 25c, d), à temperatura de 500°C, apresentaram uma estrutura mais fissurada. O mesmo perfil de estrutura morfológica ocorreu com o aumento do tempo de residência de 20 para 60 min. Estes resultados indicam que ambas as condições de tempo e temperatura, promoveram a conversão eficiente da biomassa, alterando a conformação estrutural do material sólido. Estudos anteriores, como os desenvolvidos por Nanda *et al.*, (2016a), Nanda *et al.*, (2017) e Wang *et al.*, (2020), também relataram o aumento da estrutura dos poros sob estas condições experimentais, o que conduziu a maior eficiência do processo e à promoção de novas reações com os radicais livres, que provocam a perda gradativa dos grupos oxigenados do carvão, originando a desintegração de sua superfície, conforme observado nos resultados obtidos a partir da análise EDX do produto sólido, apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Análise EDX das amostras de carvão produzidas a partir das amostras impregnadas 1M e 2M

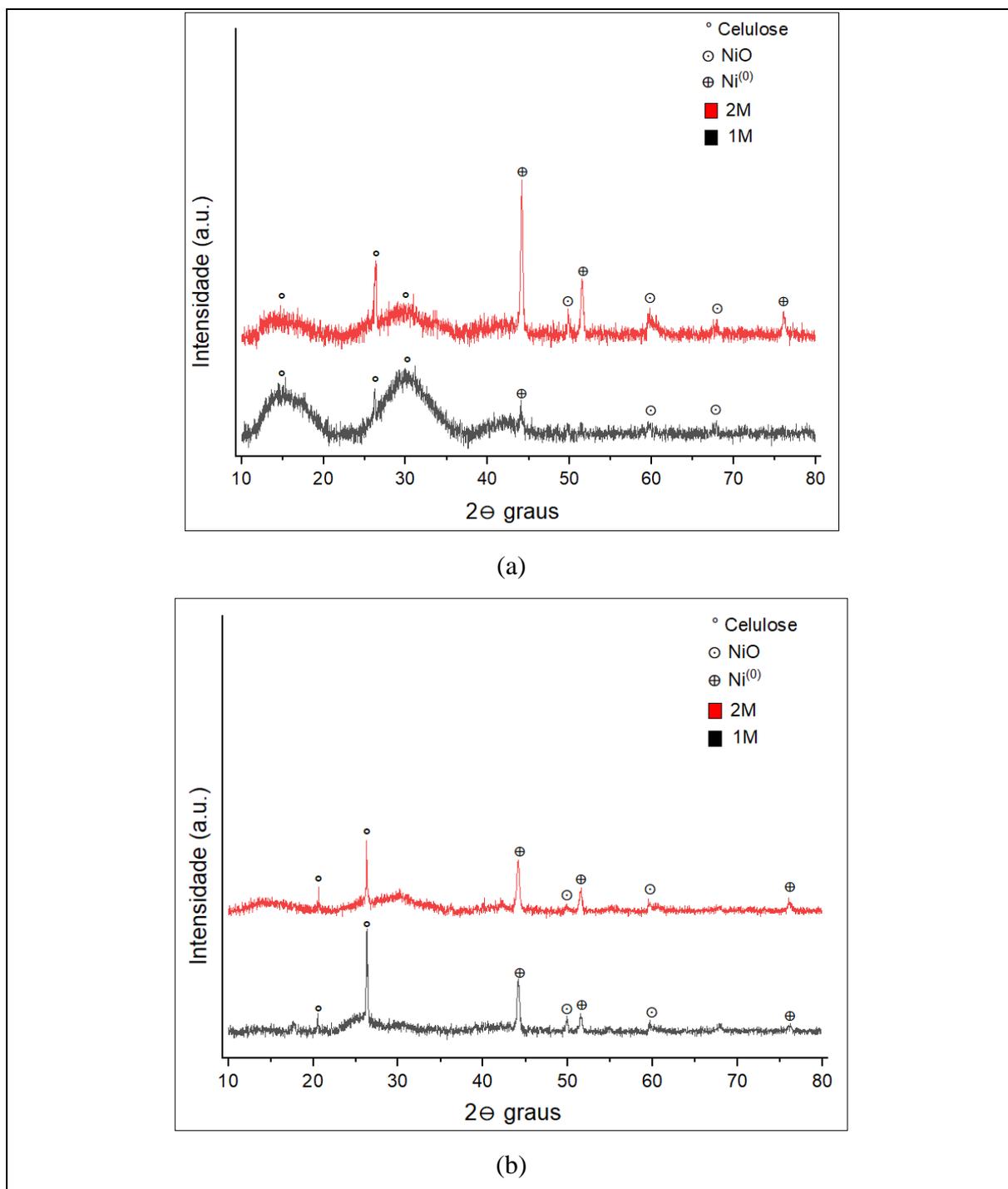
Amostras de carvão	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ni (%)	O (%)
1M	400	20	2,9	15,8
		60	3,1	12,9
	500	20	5,8	13,8
		60	6,1	10,5
2M	400	20	7,9	19,0
		60	7,6	16,3
	500	20	5,2	12,0
		60	22,6	7,1

Segundo os dados apresentados na Tabela 19, o teor de oxigênio nas amostras de carvão diminuiu para a temperatura de 500°C e tempo de residência de 60 min, como um resultado da redução das formas de níquel (óxido e hidróxido) para a fase catalítica ativa. Entretanto, percebeu-se que, com o aumento na concentração de níquel, houve a presença de maiores teores de oxigênio, provavelmente em função da maior quantidade desse elemento na biomassa impregnada 2M.

Ainda de acordo com os resultados da Tabela 19, detectou-se o elemento níquel em todas as amostras de carvão, indicando a retenção desse metal presente inicialmente nas biomassas impregnadas. A maior concentração de níquel (22,6%) foi identificada para o carvão obtido a partir da gaseificação da amostra impregnada 2M, a 500 °C e 60 min. Richardson *et al.*, (2010) investigaram o efeito da temperatura de pirólise (de 300 °C a 700 °C) e do teor de níquel na solução de impregnação da biomassa (de 0,1 a 1,0 M), na retenção do metal nos carvões produzidos. Eles observaram que a maior concentração de níquel (9,9%) foi encontrada nos carvões obtidos a partir da pirólise da biomassa com a maior concentração de níquel (1,0 M) a 700 °C. Segundo os autores, tais condições favorecem as reações de decomposição térmica da biomassa, contribuindo para uma redução na quantidade do produto carbonizado obtido e, conseqüentemente, levando ao enriquecimento de níquel nos resíduos sólidos.

Para concluir a etapa de caracterização do produto sólido, fez-se também a análise DRX das amostras de carvão produzidas a partir das amostras impregnadas 1 e 2M, nas temperaturas de 400 e 500 °C. Os difratogramas obtidos estão nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

Figura 26. Difratogramas obtidos para SCWG de carvões gerados de amostras impregnadas a 400°C e 20 min (a), e a 400°C e 60 min (b)



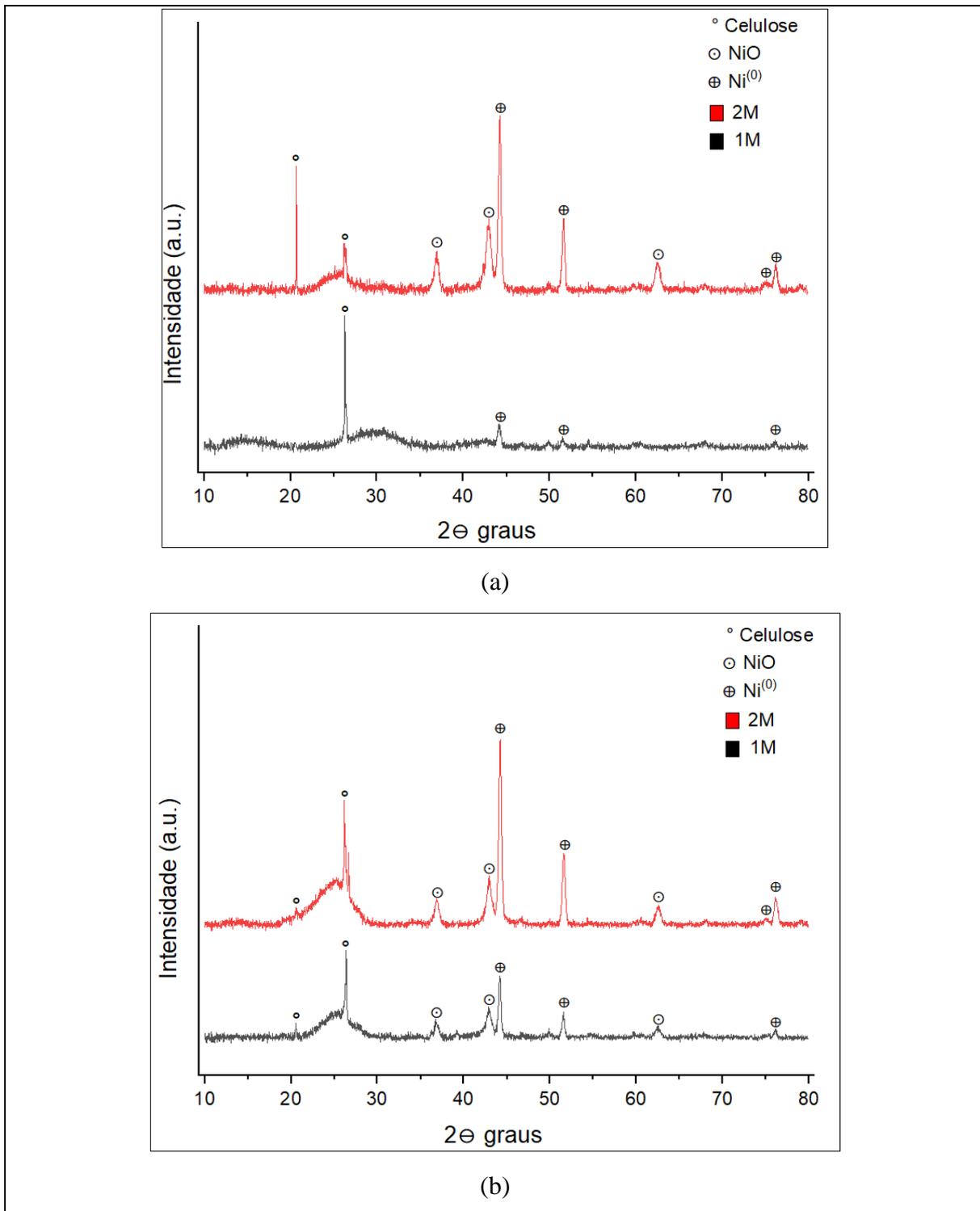
No difratograma apresentado na Figura 26a, destacam-se três picos, que se referem a algum resíduo remanescente de celulose (15,3°, 26,2° e 30,0°) em ambas as amostras de carvão, após a gaseificação. Na amostra impregnada 1M, foram detectados picos a 59,7° e 67,5°,

indicando a ocorrência de nanopartículas de níquel na forma de óxido (NiO) e um pico a 44° , relativo à presença de nanopartículas de níquel na forma (Ni⁽⁰⁾). Nas amostras impregnadas 2M, três picos adicionais foram encontrados a $49,7^\circ$ (NiO), $51,5^\circ$ e 76° (Ni⁽⁰⁾). A partir destes resultados, pode-se inferir que a transição do níquel de Niⁿ⁺ para Ni⁽⁰⁾ e de Ni(OH)₂ para NiO cresceu com o aumento da concentração de níquel nas condições do processo. Kumar e Reddy (2020) descreveram que os hidróxidos de níquel são inicialmente desidratados em NiO, que então interage com o carvão ou com os gases produzidos e é reduzido às formas nanoativas (Ni⁽⁰⁾).

Para as amostras de carvão obtidas a partir da SCWG a 400°C e 60 min (Figura 26b), a ausência de picos em $15,3^\circ$ e 30° é atribuída à perda de celulose, e o pico a $67,5^\circ$ se deve à presença de NiO para as amostras 1M e 2M. Picos adicionais a $49,8^\circ$ (NiO), $51,5^\circ$ e 76° (Ni⁽⁰⁾) no padrão de XRD foram produzidos para a amostra impregnada 1 M. É possível assumir que o aumento do tempo de residência causa a degradação da celulose e maior redução da fase NiO para a forma (Ni⁽⁰⁾).

Muitos picos podem ser visualizados no difratograma apresentado na Figura 27a, referentes aos carvões produzidos a partir da gaseificação a 500°C e 20 min, especialmente da amostra de biomassa impregnada 2M. Picos adicionais, incluindo a presença de nanopartículas de NiO ($36,8^\circ$, 43° e $62,5^\circ$) e Ni⁽⁰⁾ ($74,8^\circ$), também foram detectados.

Figura 27. Difratogramas obtidos para a gaseificação de carvões gerados a partir da gaseificação de amostras impregnadas a 500°C e 20 min (a), e a 500°C e 60 min (b)



Em comparação com o perfil DRX obtido para as amostras de carvão originárias da amostra impregnada 1M, apresentado na Figura 26a, fica evidente a ausência de picos associados à celulose ($15,3^\circ$, $30,0^\circ$), e a presença de picos referentes à identificação de NiO ($59,7^\circ$ e $67,5^\circ$). Picos adicionais foram também observados a $51,5^\circ$ e 76° , relativos à ocorrência de Ni⁽⁰⁾. Para o carvão obtido a partir da gaseificação da amostra impregnada 2M, podem ser observados picos a $36,8^\circ$, 43° e $62,5^\circ$ associados à presença da forma NiO.

Conforme a Figura 27b, o difratograma obtido para ambas as amostras de carvão, gerados a partir da gaseificação a 500°C e 60 min, apresentou um perfil semelhante àquele destacado na Figura 27a, para 20 min. Os picos localizados a $20,5^\circ$ e $26,3^\circ$ foram atribuídos à presença de celulose residual, enquanto os picos detectados a $36,8^\circ$, 43° e $62,5^\circ$ são indicativos da presença de NiO, e os demais situados a $44,2^\circ$, $51,6^\circ$, 75° e 76° representam a forma Ni⁽⁰⁾. Quando comparados com os padrões DRX exibidos na Figura 26b para carvões produzidos a partir da gaseificação das amostras a 400°C e 60 min, foram observados picos adicionais a $36,8^\circ$, 43° e $62,5^\circ$, indicando a presença de NiO, e um pico a 75° , representativo da forma Ni⁽⁰⁾.

Estas descobertas confirmam que, quanto maior a temperatura, maior a intensidade da redução das formas NiO para Ni⁰. Também pode-se inferir que o aumento da concentração de níquel melhora a transição entre os estágios do metal. A literatura mostra que a conversão de formas de níquel em nanocristais de Ni⁰ é desejável no processo de gaseificação em água supercrítica, uma vez que esta é uma fase catalítica ativa para a produção de H₂, promovendo a degradação adicional da biomassa, e a conseqüente alta conversão de alcatrão e carvão em gás (Kumar e Reddy, 2019; Richardson *et al.*, 2010).

4.5.2. Caracterização dos produtos líquidos

Para determinação da composição da fase orgânica do efluente líquido produzido na SCWG das amostras controle e impregnadas (1M e 2M), para concentração de biomassa de 25%, temperaturas de 400°C e 500°C , e tempos de residência de 20 e 60 min, fez-se a análise de cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS). Os resultados obtidos estão nas Tabelas 20, 21 e 22.

As porcentagens da área do pico associadas à presença de cada constituinte foram determinadas a partir da divisão da área específica dos picos cromatográficos pela área total do pico de todos os componentes identificados (Sun *et al.*, 2011). Os compostos foram

identificados usando o método de correspondência computacional com uma biblioteca espectral do *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

Segundo Onwudili e Williams (2016), os componentes presentes na fase orgânica do produto líquido oriundo das reações de gaseificação podem ser classificados em alifáticos, alquilbenzenos, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. De acordo com os resultados obtidos na presente tese, os componentes primários identificados no produto líquido podem ser classificados em cetonas, fenol, álcoois, ácidos orgânicos, furanos, aldeídos, aromáticos e outros compostos (com uma área relativa inferior a 1% da área total integrada).

Na Tabela 20, observa-se a ampla presença de compostos fenólicos sob as condições de maiores temperaturas e tempos de residência. Segundo Babaei, Bozorg e Tavasoli (2021), as reações de desalquilação e hidrólise das moléculas de lignina promovem a quebra das ligações C – C, culminando com a produção de fenol e seus derivados, a partir do processo hidrotérmico de conversão. Além disso, a existência de espécies inorgânicas na composição da biomassa, como elementos alcalinos e alcalino-terrosos, potencializa a formação de compostos fenólicos.

Tabela 20. Composição química da fase líquida orgânica obtida na SCWG da amostra controle.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Tempo de retenção (min)	Componente	Fórmula	Área do pico (%)
Controle	400	20	9,4	2-pentanone, 3-methylene	C ₆ H ₁₀ O	46,6
			14,6	Phenol	C ₆ H ₆ O	3,1
			17,4	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂	37,4
		23,0	2,4-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	12,8	
		60	15,2	2,4-dimethylfuran	C ₆ H ₈ O	23,9
			16,3	Phenol, 2-methyl	C ₇ H ₈ O	35,5
	16,8		Phenol, 3-methyl	C ₇ H ₈ O	40,6	
	500	20	14,6	Phenol	C ₆ H ₆ O	62,5
			16,3	Phenol, 2-methyl	C ₇ H ₈ O	17,3
			21,5	Benzofuran, 2,3,dihydro-2-methyl	C ₉ H ₁₀ O	20,2
		60	14,6	Phenol	C ₆ H ₆ O	60,5
			16,3	Phenol, 2-methyl	C ₇ H ₈ O	17,4
16,8			Phenol,3-methyl	C ₇ H ₈ O	22,0	

Como pode ser observado na Tabela 21, a presença do catalisador alterou significativamente a composição química dos produtos líquidos obtidos a partir da gaseificação da amostra impregnada 1M. Em comparação com os resultados apresentados na Tabela 19, observa-se, na Tabela 20, a ausência de compostos derivados do furano (benzofurano,2,3,di-hidro-2-metil), o que provavelmente se deve à sua conversão em compostos com peso

molecular mais baixo, como o 2-ciclopenten-1-ona,2,3-dimetil, na presença do catalisador. Resultados similares foram relatados por Borges *et al.*, (2019).

Tabela 21. Composição química da fase líquida orgânica obtida na SCWG da amostra 1M.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Tempo de retenção (min)	Componente	Formula	Área do pico (%)
1 M	400	20	11,6	3-aminoisoxazole	C ₃ H ₄ N ₂ O	3,0
			12,6	Heptanoic acid.6-oxo-	C ₇ H ₁₂ O ₃	4,4
			13,1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	3,9
			16,1	Phenol	C ₆ H ₆ O	79,8
			16,7	N-(2-furymethyl) methanesulfonamide	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ S	2,7
			18,1	2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl	C ₇ H ₁₀ O	6,2
	500	60	4,4	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64,4
			16,1	Phenol	C ₆ H ₆ O	35,6
		20	13,1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	5,9
			16,0	Phenol	C ₆ H ₆ O	94,1
		60	13,1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	68,9
			16,0	Phenol	C ₆ H ₆ O	31,1

Detectaram-se ainda compostos derivados do furano (benzofurano 2,3-di-hidro-2-metil) no líquido obtido na SCWG da amostra impregnada 1M, a 500 ° C, que é provavelmente uma consequência da degradação das ligações C – C presentes nas moléculas de celulose e hemicelulose (Babaei, Bozorg e Tavasoli, 2021). Observou-se também que o conteúdo total de cetonas diminuiu à medida que maiores temperatura e tempos de residência foram empregados. Yu *et al.* (2016) obtiveram resultados semelhantes, ou seja, a conversão de cetonas do produto líquido em gás contribui para o aumento da EGC.

Ainda de acordo com os resultados apresentados na Tabela 21, observou-se que compostos N-heterocíclicos, especificamente 3-aminoisoxazol e N-(2-furimetil) metanossulfonamida, estavam presentes em pequena quantidade (<3,0%) no produto líquido obtido na SCWG da amostra impregnada 1M, a 400° C. Porém, esse compostos não foram detectados no produto líquido obtido a partir da gaseificação da mesma amostra a 500°C. Segundo Babaei, Bozorg e Tavasoli (2021), a diminuição na formação de compostos N-heterocíclicos na presença de níquel é esperada, uma vez que o catalisador induz a interação dos radicais entre si, inibindo a geração de compostos com a presença do elemento nitrogênio.

Segundo dados da análise da composição do produto líquido obtido a partir da gaseificação da amostra impregnada 2M, apresentada na Tabela 22, houve detecção do componente 2-ciclopenten-1-ona,2-metil. Segundo Yu *et al.* (2016), a presença deste constituinte é originada pela reação de hidrogenação parcial do fenol. Zhang *et al.* (2019) também explicaram que a hidrogenação do fenol é uma etapa crucial na SCWG de biomassa, pois desta resultam compostos saturados que podem ser posteriormente facilmente decompostos em compostos gasosos. A presença do componente ciclohexanol,2,3-dimetil, que é produzido como um produto intermediário a partir da hidrogenação catalítica do fenol, também foi identificada (Zhang *et al.*, 2019). A ausência deste composto a 500 °C indica que a ação do catalisador promoveu a sua conversão total.

Furfural, o principal produto da decomposição de carboidratos, foi encontrado no produto líquido obtido a partir da gaseificação catalítica das amostras impregnadas (Tabelas 21 e 22). Entretanto, seu teor diminuiu significativamente com o aumento da concentração de níquel, o que indica que a presença do maior teor de catalisador favoreceu a conversão dos carboidratos através de reações como descarboxilação, hidroxilação, tautomerismo e ciclização (Gokkaya *et al.*, 2020). Além disso, o líquido produzido pela SCWG da amostra impregnada 2M, a 500 °C e 60 min, revelou um espectro discreto de substâncias, o que denota que a maioria dos componentes previamente formados foram convertidos em gases devido à ação efetiva do catalisador sob estas condições.

Tabela 22. Composição química da fase líquida orgânica obtida a partir da SCWG da amostra 2M.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Tempo de retenção (min)	Componente	Fórmula	Área do pico (%)
2 M	400	20	13,1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	5,7
			14,8	2-cyclopenten-1-one.2-methyl	C ₆ H ₈ O	2,2
			16,0	Phenol	C ₆ H ₆ O	89,9
			16,9	Cyclohexanol.2.3-dimethyl	C ₈ H ₁₆ O	2,1
		60	16,0	Phenol	C ₆ H ₆ O	66,9
			17,8	Phenol,2-methyl-	C ₇ H ₈ O	15,5
			18,3	p-cresol	C ₇ H ₈ O	13,9
			18,9	Phenol,2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂	2,1
	20,5	Phenol,3,5-dimethyl-methylcarbamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	1,4		
	500	20	4,8	2-butanone	C ₄ H ₈ O	5,2
			7,3	2-pentanone	C ₅ H ₁₀ O	1,1
			7,9	2-propanone.1-hydroxy-acetoin	C ₃ H ₆ O ₂	1,5
			8,9	acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	1,5
		60	13,1	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	1,0
			16,0	Phenol	C ₆ H ₆ O	83,0
			19,8	Phenol.2.4-dimethyl	C ₈ H ₁₀ O	5,2
20,5			Phenol,2,4-dimethyl	C ₈ H ₁₀ O	1,5	
13,0	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	5,3			
16,0	Phenol	C ₆ H ₆ O	72,5			
17,6	Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	11,3			
17,8	Phenol.2-methyl	C ₇ H ₈ O	10,7			

Através da análise da fase orgânica do produto líquido obtido a partir da SCWG do endocarpo do coco, foi possível verificar que os maiores tempos de residência e temperaturas de processo, contribuíram para a intensificação da degradação dos componentes presentes da biomassa. Constatou-se também que a presença do catalisador em maior concentração na amostra 2M, propiciou uma maior conversão de compostos de alto peso molecular, como a decomposição da lignina em fenol. A maior concentração de catalisador na biomassa permitiu também a hidrogenação parcial do fenol, etapa associada à maior geração de produto gasoso a partir da SCWG.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Essa tese de doutorado se debruçou sobre os desafios envolvidos no uso da tecnologia da água supercrítica para avaliar o potencial de gaseificação do endocarpo de coco. As análises de caracterização físico química das biomassas impregnadas com catalisador permitiu confirmar a presença de níquel nas concentrações de 1,6 e 5,6 % em massa. A presença das partículas de catalisadores de níquel em nanoescala foi também identificada, com dimensões de 7,2 e 13,5 nm, para as amostras impregnadas 1M e 2M, respectivamente.

Através da aplicação da MSR para a SCWG da biomassa sem uso de catalisador, observou-se que a temperatura (A) é variável de processo mais importante para a composição de todos os componentes gasosos. Para as concentrações de CO e H₂, as variáveis tempo de residência (B) e a concentração de biomassa (C), respectivamente, foram também apontadas como significantes. As eficiências máximas de processo, EGC e EGH, de 39 e 56%, respectivamente, foram obtidas durante a SCWG da amostra controle de biomassa a 20%, temperatura de 500°C e tempo de residência de 40 min, o que ressalta os benefícios do emprego combinado de altas temperaturas e tempos de residência e baixas concentrações de biomassa no processo. Sob essas mesmas condições, foram produzidos 8,3 mol% de H₂, 0,5 mol% de CO, 48,3 mol% de CO₂ e 43 mol% de CH₄. Um resultado similar ao reportado na literatura para a gaseificação não catalítica de biomassa em água supercrítica.

Analisando os resultados alcançados para SCWG das amostras impregnadas, usando catalisador, constatou-se que o aumento da concentração de catalisador na amostra 2M aumentou a produção de gás, atingindo o máximo de 46%, enquanto os teores de sólido e líquido foram reduzidos até 8,5 e 45%, respectivamente, para concentração de biomassa de 20%, temperatura de 450°C e tempo de residência de 60 min. Esses resultados confirmam o efeito positivo da maior presença de níquel, na conversão dos componentes líquidos e sólidos em gás. O maior teor de níquel na biomassa favoreceu a reação de deslocamento de gás-água, aumentando a produção de CO₂ e H₂ até 69,5 e 15,2 mol%, respectivamente. No entanto, a formação de compostos de CO e CH₄ não foi favorecida devido à competição por CO nas reações de metanação e produção de hidrogênio, bem como à alta sensibilidade da reação de metanação às maiores cargas e tamanhos dos cristais de níquel. Os maiores valores de EGC (53%) e EGH (133%) foram obtidos para gaseificação da amostra impregnada 2 M a 25%, 500°C e 60 min, e 25%, 500°C e 20 min, respectivamente.

A partir da comparação dos dados obtidos para a SCWG das amostras controle e impregnadas do endocarpo do coco, foi possível concluir que a presença de nanocatalisadores intensificou as eficiências de processo e a conversão da biomassa em gás com maior concentração de hidrogênio. A presença de maiores teores de CO₂ no gás produzido através da gaseificação das amostras controle, principalmente sob a temperatura de 400°C, pode ser um resultado do favorecimento das reações de descarboxilação dos compostos orgânicos mas também da possível presença de oxigênio remanescente no ambiente de reação. Entretanto, o emprego de maiores concentrações de catalisador e temperaturas de processo, além dos menores tempo de residência e concentração de biomassa, permitiram a redução da produção de CO₂ e aumento dos teores de H₂ no gás.

O efeito do aumento da concentração de catalisador nas características dos produtos sólido e líquido também foi investigado. Traços de níquel foram encontrados em todas as amostras de carvão produzidas na SCWG das amostras impregnadas, indicando a retenção do metal após o final do processo termoquímico. O maior teor de níquel (22,6%) foi detectado no carvão formado a partir da gaseificação da amostra impregnada 2M, a 500°C e 60 min. O aumento na concentração de níquel contribuiu para intensificar a transição das fases de níquel para as nanopartículas de Ni⁰, o que favoreceu a produção de H₂ e a maior conversão de alcatrão e carvão em gás.

A capacidade do níquel em decompor a lignina levou ao aumento do teor de fenol e compostos derivados na análise do produto líquido. Observou-se também a presença de componentes relacionados à hidrogenação do fenol, etapa descrita como essencial para a obtenção de compostos que são facilmente convertidos em gás. Além disso, um espectro discreto de substâncias foi produzido em altas concentração de catalisador, temperatura e tempo de residência, confirmando uma melhoria na ação do catalisador na degradação dos compostos orgânicos, sob essas condições.

Dessa forma, foi possível concluir a partir da análise dos produtos de reação da SCWG, que a presença de níquel em maior concentração, aliada aos maiores tempo de residência e temperatura, contribuíram para aumentar a conversão dos componentes orgânicos presentes nas fases sólida e líquida em gás. Portanto, os resultados apresentados nesse estudo demonstram o potencial de aproveitamento energético do endocarpo do coco via SCWG na presença de catalisadores, na geração de produto gasoso em maiores rendimento e concentração de H₂.

5.1.SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir das dificuldades encontradas e das observações dos resultados obtidos na presente tese, sugerem-se alguns estudos futuros visando contribuir para a compreensão e aplicação da gaseificação do endocarpo da casca de coco em água supercrítica, tais como:

- A realização de testes com catalisadores de níquel em suportes, para realizar a comparação com os resultados encontrados para a impregnação úmida da biomassa em solução salina de níquel;
- Aprimorar o método utilizado para inertização do reator de SCWG;
- A aplicação de métodos analíticos para recuperação e caracterização do catalisador, além da análise dos custos associados a esses processos;
- Avaliação da influência da pressão no processo SCWG;
- Análise do efeito de outras variáveis relacionadas à biomassa como a sazonalidade e diâmetros de partículas;
- O desenvolvimento de experimentos em outras condições operacionais, como o uso de catalisadores naturais para baratear o processo, de reatores de diferentes tipos, mudança do modo de operação para contínuo, emprego de maiores temperaturas e tempos de residência e menores concentrações de alimentação de biomassa;
- Realização de experimentos com outras biomassas residuais e avaliar o efeito de suas características no processo SCWG;
- O desenvolvimento de estudos de modelagem matemática, utilizando diferentes abordagens, como modelos cinéticos e de equilíbrio para prever a composição e rendimento dos produtos obtidos a partir da gaseificação catalítica da biomassa em água supercrítica.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Durante a realização desse estudo, foram elaboradas duas publicações:

1. Energies – 2023 (Qualis A2)

Marcelino, M. M., Leeke, G. A., Jiang, G., Onwudili, J. A., Alves, C. T., Santana, D. M. D., Torres, F.A., Torres, E.A., & Vieira de Melo, S. A. B. (2023). Supercritical Water Gasification of Coconut Shell Impregnated with a Nickel Nanocatalyst: Box–Behnken Design and Process Evaluation. *Energies*, 16(8), 3563.

2. Energies – 2024 (Qualis A2)

Marcelino, M. M., Leeke, G. A., Jiang, G., Onwudili, J. A., Alves, C. T., de Sousa, A. L. F., Santana, D.M., Torres, F.A., Vieira de Melo, S.A.B & Torres, E. A. (2024). Effect of Nickel Nanocatalyst Loading on Supercritical Water Gasification of Coconut Shell. *Energies*, 17(4), 872.

Um resumo foi submetido em um congresso:

Tcbiomass 2024 – The International Conference on Thermochemical Conversion Science: Biomass & Municipal Solid Waste to RNG, Biofuels & Chemicals.

Marcelino, M. M., Leeke, G. A., Jiang, G., Onwudili, J. A., Alves, C. T., de Sousa, A. L. F., Santana, D.M., Torres, F.A., Vieira de Melo, S.A.B & Torres, E. A. (2024). Catalytic Supercritical Water Gasification of Coconut Shell to Produce H₂-rich Syngas. Itasca, IL, USA.

REFERÊNCIAS

- ABRAHIM, B., & HOMENAUTH, O. (2019). Biomass energy potential of coconut varieties in Guyana. *Agronomy Science and Biotechnology*, 5(2), 97-97.
- ADAR, E.; INCE, M.; BILGILI, M.S. (2020) Supercritical water gasification of sewage sludge by continuous flow tubular reactor: A pilot scale study. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123499.
- AHMAD, R. K., SULAIMAN, S. A., YUSUP, S., DOL, S. S., INAYAT, M., & UMAR, H. A. (2022). Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(1), 101499.
- AKOLGO, G. A., AWAFO, E. A., ESSANDOH, E. O., OWUSU, P. A., UBA, F., & ADU-POKU, K. A. (2021). Assessment of the potential of charred briquettes of sawdust, rice and coconut husks: Using water boiling and user acceptability tests. *Scientific African*, 12, e00789.
- AMRULLAH, A.; MATSUMURA, Y. (2018). Supercritical water gasification of sewage sludge in continuous reactor. *Bioresource Technology*, 249, 276–283.
- ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Panorama do potencial de biomassa no Brasil* (2002). Disponível em: <https://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/582/6/05%20-%20Biomassa%282%29.pdf> Acesso em 10 nov 2023
- ASTM D5832-98(2014), Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM E1756-08(2015), Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM E1755-01(2015), Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- 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.
- AZADI, P., AFIF, E., AZADI, F., & FARNOOD, R. (2012). Screening of nickel catalysts for selective hydrogen production using supercritical water gasification of glucose. *Green chemistry*, 14(6), 1766-1777.
- BABAEI, K.; BOZORG, A.; TAVASOLI, A. (2021) Hydrogen-rich gas production through supercritical water gasification of chicken manure over activated carbon/ceria-based nickel catalysts. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 159, 105318.
- BAIG, M.; LEEKE, G.; HAMMOND, P.; SANTOS, R (2011). Modelling the extraction of soil contaminants with supercritical carbon dioxide. *Environmental Pollution*, 159, 1802–1809

- BAKARI, R., KIVEVELE, T., HUANG, X., & JANDE, Y. A. (2021). Sub-and supercritical water gasification of rice husk: parametric optimization using the I-optimality criterion. *ACS omega*, 6(19), 12480-12499.
- BASU, P. (2018) Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. 3rd Edition, Academic Press, Elsevier.
- BEHNIA, I. (2013). *Treatment of aqueous biomass and waste via supercritical water gasification for the production of CH₄ and H₂*. The University of Western Ontario (Canada).
- BEZERRA, M. A., SANTELLI, R. E., OLIVEIRA, E. P., VILLAR, L. S., & ESCALEIRA, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- BORGES, A. C. P., ONWUDILI, J. A., ANDRADE, H. M. C., ALVES, C. T., INGRAM, A., DE MELO, S. V., & TORRES, E. A. (2019). Catalytic supercritical water gasification of eucalyptus wood chips in a batch reactor. *Fuel*, 255, 115804.
- BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, n. 3, p. 373-381, 2009.
- K. BRU, J. BLIN, A. JULBE, G. VOLLE. (2007). Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 291–300
- CAO, W., GUO, L., YAN, X., ZHANG, D., & YAO, X. (2018). Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production. *international journal of hydrogen energy*, 43(30), 13711-13719.
- CAO, C., XIE, Y., MAO, L., WEI, W., SHI, J., & JIN, H. (2020). Hydrogen production from supercritical water gasification of soda black liquor with various metal oxides. *Renewable Energy*, 157, 24-32.
- CASADEMONT, P., CARDOZO-FILHO, L., MEURER, E., SÁNCHEZ-ONETO, J., & PORTELA, J. R. (2018). Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, 142, 10-21.
- CASTELLO, D., ROLLI, B., KRUSE, A., & FIORI, L. (2017). Supercritical water gasification of biomass in a ceramic reactor: Long-time batch experiments. *Energies*, 10(11), 1734.
- CASTILLA-CABALLERO, D., BARRAZA-BURGOS, J., GUNASEKARAN, S., ROA-ESPINOSA, A., COLINA-MÁRQUEZ, J., MACHUCA-MARTÍNEZ, F., ... & VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, S. (2020). Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. *Data in brief*, 28, 104855.
- CHEN, J., FAN, Y., ZHAO, X., JIAQIANG, E., XU, W., ZHANG, F., ... & LIU, S. (2020). Experimental investigation on gasification characteristic of food waste using supercritical water for combustible gas production: Exploring the way to complete gasification. *Fuel*, 263, 116735.

- CHEN, J., WANG, Q., XU, Z., JIAQIANG, E., LENG, E., ZHANG, F., & LIAO, G. (2021). Process in supercritical water gasification of coal: A review of fundamentals, mechanisms, catalysts and element transformation. *Energy Conversion and Management*, 237, 114122.
- CHEN, Y., YI, L., YIN, J., JIN, H., & GUO, L. (2022). Sewage sludge gasification in supercritical water with fluidized bed reactor: Reaction and product characteristics. *Energy*, 239, 122115
- CIUTA, S., TSIAMIS, D., & CASTALDI, M. J. (2018). Fundamentals of gasification and pyrolysis. *Gasification of Waste Materials Technologies for Generating Energy, Gas, and Chemicals from Municipal Solid Waste, Biomass, Nonrecycled Plastics, Sludges, and Wet Solid Wastes*, 13-36.
- CORREA, C. R., & KRUSE, A. (2018). Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production—Review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 133, 573-590.
- DE LA TORRE, I., MARTIN-DOMINGUEZ, V., ACEDOS, M. G., ESTEBAN, J., SANTOS, V., & LADERO, M. (2019). Utilisation/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. *Applied microbiology and biotechnology*, 103, 5975-5991.
- DEMIRBAS, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 30(2), 219-230.
- DEMIREL, E., ERKEY, C., & AYAS, N. (2021). Supercritical water gasification of fruit pulp for hydrogen production: Effect of reaction parameters. *The Journal of Supercritical Fluids*, 177, 105329.
- DEVI, T.G.; KANNAN, M.P. X-ray Diffraction (XRD) Studies on the Chemical States of Some Metal Species in Cellulosic Chars and the Ellingham Diagrams. (2007). *Energy Fuels*, 21, 596–601.
- ELIF, D., & NEZIHE, A. (2016). Hydrogen production by supercritical water gasification of fruit pulp in the presence of Ru/C. *international journal of hydrogen energy*, 41(19), 8073-8083.
- GAO, N., SALISU, J., QUAN, C., & WILLIAMS, P. (2021). Modified nickel-based catalysts for improved steam reforming of biomass tar: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111023.
- GARCÍA-JARANA, M. B., CASADEMONT, P., SÁNCHEZ-ONETO, J., PORTELA, J. R., & DE LA OSSA, E. J. M. (2022). Hybridization of supercritical water oxidation and gasification processes at pilot plant scale. *The Journal of Supercritical Fluids*, 186, 105609.
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A.G.; BUENO, J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology* 103, 249–258.
- GÖKKAYA, D. S., SERT, M., SAĞLAM, M., YÜKSEL, M., & BALLICE, L. (2020). Hydrothermal gasification of the isolated hemicellulose and sawdust of the white poplar (*Populus alba* L.). *The Journal of Supercritical Fluids*, 162, 104846.

- GONG, M., ZHU, W., ZHANG, H. W., MA, Q., SU, Y., & FAN, Y. J. (2014). Influence of NaOH and Ni catalysts on hydrogen production from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge. *international journal of hydrogen energy*, 39(35), 19947-19954.
- GONG, M., HU, J., XU, Q., & FAN, Y. (2023). Catalytic gasification of *Enteromorpha prolifera* for hydrogen production in supercritical water. *Process Safety and Environmental Protection*, 175, 227-237.
- GOWTHAMAN, S., & THANGAVEL, K. (2022). Performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine fuelled with diesel/Coconut Shell Oil blends. *Fuel*, 322, 124293.
- HANTOKO, D., KANCHANATIP, E., YAN, M., LIN, J., & WENG, Z. (2018). Co-gasification of sewage sludge and lignite coal in supercritical water for H₂ production: a thermodynamic modelling approach. *Energy Procedia*, 152, 1284-1289.
- HEELEY, K., OROZCO, R. L., MACASKIE, L. E., LOVE, J., & AL-DURI, B. (2023). Supercritical water gasification of microalgal biomass for hydrogen production-A review. *international journal of hydrogen energy*.
- HEIDENREICH, S; MÜLLER, M; FOSCOLO, P.U. Advanced biomass gasification: new concepts for efficiency increase and product flexibility. *Academic Press*, 2016.
- HIDAYU, A. R., & MUDA, N. J. P. E. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*, 148, 106-113.
- HITCHEN S.M., DEAN J.R. (1993) Properties of supercritical fluids. In: Dean J.R. (eds) Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2146-0_1
- HOUCINAT, I., OUTILI, N., & MENIAI, A. H. (2017, March). Supercritical glycerol gasification optimisation using RSM methodology. In *2017 8th International Renewable Energy Congress (IREC)* (pp. 1-6). IEEE.
- HUANG, J., ZHU, C., LIAN, X., FENG, H., SUN, J., WANG, L., & JIN, H. (2019). Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(38), 21020-21029.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457#resultado> Acesso em 30 jan 2024.
- IKUMAPAYI, O. M., & AKINLABI, E. T. (2019). Data showing the effects of vibratory disc milling time on the microstructural characteristics of Coconut Shell Nanoparticles (CS-NPs). *Data in brief*, 22, 537-545.
- INAYAT, M., SULAIMAN, S. A., & KURNIA, J. C. (2019). Catalytic co-gasification of coconut shells and oil palm fronds blends in the presence of cement, dolomite, and limestone: Parametric optimization via Box Behnken Design. *Journal of the Energy Institute*, 92(4), 871-882.

INGHAM, B.; TONEY, M.F. (2014). X-ray diffraction for characterizing metallic films. In *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands; pp. 3–38.

IRENA, World energy transitions outlook (2022): 1.5° C pathway. International Renewable Energy Agency Abu Dhabi.

JIN, H., LU, Y., LIAO, B., GUO, L., ZHANG, X. (2010). Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 13, Pages 7151-7160

JOSHUA, O., OLUSOLA, K. O., BUSARI, A. A., OMUH, I. O., OGUNDE, A. O., AMUSAN, L. M., & EZENDUKA, C. J. (2018). Data on the pozzolanic activity in coconut shell ash (CSA) for use in sustainable construction. *Data in brief*, 18, 1142-1145.

KANG, K., AZARGOHAR, R., DALAI, A. K., & WANG, H. (2015). Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water using a batch reactor for hydrogen production: an experimental and modeling study. *Energy & Fuels*, 29(3), 1776-1784.

KANG, K., (2016). *Hydrogen production from supercritical water gasification of lignin, cellulose, and other biomass residues*. University of Saskatchewan.

KHANAL, M., RAI, D., KHANAL, R., & BHATTARAI, A. (2020). Determination of point zero charge (PZC) of homemade charcoals of shorea robusta (Sakhuwa) and pinus roxburghii (Salla). *International Journal of Engineering Resource & Technology (IJERT)*, 9, 2278-0181.

KHANDELWAL, K., NANDA, S., BOAHENE, P., & DALAI, A. K. (2024). Hydrogen production from supercritical water gasification of canola residues. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49, 1518-1527.

KLEINÜBING, S.J.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; GUIBAL, E.; DA SILVA, M.G.C. (2010). Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum Filipendula*. *Materials Resource*, 13, 541–550.

KOLTYPIN, Y.; FERNANDEZ, A.; ROJAS, T.C.; CAMPORA, J.; PALMA, P.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. (1999). Encapsulation of nickel nano-particles in carbon obtained by the sonochemical decomposition of Ni(C₈H₁₂)₂. *Chemistry of Materials*, 11, 1331–1335.

KUMAR, A., & REDDY, S. N. (2020). Subcritical and supercritical water in-situ gasification of metal (Ni/Ru/Fe) impregnated banana pseudo-stem for hydrogen rich fuel gas mixture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(36), 18348-18362.

KUMAR, A., & REDDY, S. N. (2019). In situ sub-and supercritical water gasification of nano-nickel (Ni²⁺) impregnated biomass for H₂ production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(12), 4780-4793.

KUNCORO, E.P.; ISNADINA, D.R.M.; DARMOKOESOEMO, H.; FAUZIAH, O.R.; KUSUMA, H.S. (2018). Characterization, kinetic, and isotherm data for adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution by adsorbent from mixture of bagasse-bentonite. *Data Brief*, 16, 622–629.

- LILJA, D. J., & LINSE, G. M. (2022). Linear regression using r: An introduction to data modeling. University of Minnesota Libraries Publishing.
- LEE, C. S., CONRADIE, A. V., & LESTER, E. (2021). Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: Process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges. *Chemical Engineering Journal*, 415, 128837.
- LIU, J., FAUZIAH, S. H., ZHONG, L., JIANG, J., ZHU, G., & YAN, M. (2022). Conversion of kitchen waste effluent to H₂-rich syngas via supercritical water gasification: Parameters, process optimization and Ni/Cu catalyst. *Fuel*, 314, 123042.
- LOUW, J., SCHWARZ, C. E., & BURGER, A. J. (2016). Supercritical water gasification of Eucalyptus grandis and related pyrolysis char: effect of feedstock composition. *Bioresource technology*, 216, 1030-1039.
- LU, Y., GUO, L., ZHANG, X., & JI, C. (2012). Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3177-3185.
- LU, Y., H. JIN, and R. ZHANG. (2019). Evaluation of stability and catalytic activity of Ni catalysts for hydrogen production by biomass gasification in supercritical water. *Carbon Resources Conversion*. 2(1): p. 95-101.
- MARAFON, A. C., NUNES, M. U. C., AMARAL, A. F. C., & dos SANTOS, J. P. (2019). *Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica: potencialidades e desafios*.
- MARCELINO, M. M., DE MELO, S.A.B.V., TORRES, E.A. (2017). *Biomassa residual do coco para obtenção de energia e intermediários químicos via gaseificação: caracterização, modelagem e simulação*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.
- NANDA, S., ISEN, J., DALAI, A. K., & KOZINSKI, J. A. (2016a). Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, 110, 296-306.
- NANDA, S., REDDY, S. N., DALAI, A. K., & KOZINSKI, J. A. (2016b). Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9), 4907-4921.
- NANDA, S., GONG, M., HUNTER, H. N., DALAI, A. K., GÖKALP, I., & KOZINSKI, J. A. (2017). An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water. *Fuel Processing Technology*, 168, 84-96.
- NANDA, S., REDDY, S. N., VO, D. V. N., SAHOO, B. N., & KOZINSKI, J. A. (2018). Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production. *Energy Science & Engineering*, 6(5), 448-459.

- NANDA, S.; REDDY, S.N.; HUNTER, H.N.; VO, D.-V.N.; KOZINSKI, J.A.; GÖKALP, I. (2019). Catalytic subcritical and supercritical water gasification as a resource recovery approach from waste tires for hydrogen-rich syngas production. *Journal of Supercritical Fluids*, 154, 104627.
- NEVES, C. V., MODENES, A. N., SCHEUFELE, F. B., ROCHA, R. P., PEREIRA, M. F. R., FIGUEIREDO, J. L., & BORBA, C. E. (2021). Dibenzothiophene adsorption onto carbon-based adsorbent produced from the coconut shell: Effect of the functional groups density and textural properties on kinetics and equilibrium. *Fuel*, 292, 120354.
- NUNES, L. A., SILVA, M. L., GERBER, J. Z., & KALID, R. D. A. (2020). Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120169.
- NUNES, M.U.C. (2021). Coprodutos. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/coco/pos-producao/coprodutos> Acesso em: 02 Mar 2024.
- OKOLIE, J. A., RANA, R., NANDA, S., DALAI, A. K., & KOZINSKI, J. A. (2019). Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. *Sustainable energy & fuels*, 3(3), 578-598.
- OKOLIE, J. A. (2021). *Supercritical water gasification of lignocellulosic biomass materials for hydrogen production* (Doctoral dissertation, University of Saskatchewan).
- ONWUDILI, J.A.; WILLIAMS, P.T. (2016). Catalytic conversion of bio-oil in supercritical water: Influence of RuO₂/γ-Al₂O₃ catalysts on gasification efficiencies and bio-methane production. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 180, 559–568.
- OROOJI, Y., GHANBARI, M., AMIRI, O., & SALAVATI-NIASARI, M. (2020). Facile fabrication of silver iodide/graphitic carbon nitride nanocomposites by notable photo-catalytic performance through sunlight and antimicrobial activity. *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122079.
- PAIROJPIRIYAKUL, T.; CROSET, E.; KIATKITTIPONG, K.; KIATKITTIPONG, W.; ARPORNWICHANOP, A.; ASSABUMRUNGRAT, S. (2014) Catalytic reforming of glycerol in supercritical water with nickel-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 14739–14750.
- QIU, P., CUI, M., KANG, K., PARK, B., SON, Y., KHIM, E., ... & KHIM, J. (2014). Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂. *Open Chemistry*, 12(2), 164-172.
- QUAN, C., XU, S., & ZHOU, C. (2017). Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst. *Energy Conversion and Management*, 141, 40-47.
- RAGHAVAN, K. Biofuels from coconuts. FACT Foundation: Wageningen, The Netherlands, 2010.

- RANADE, S. S., & THIAGARAJAN, P. (2017, November). Selection of a design for response surface. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 263, No. 2, p. 022043). IOP Publishing.
- REDDY, S. N., NANDA, S., DALAI, A. K., & KOZINSKI, J. A. (2014). Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(13), 6912-6926.
- RICHARDSON, Y., BLIN, J., VOLLE, G., MOTUZAS, J., & JULBE, A. (2010). In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 220-230.
- RUYA, P.M., R. PURWADI, AND S.S. LIM (2020) Supercritical water gasification of sewage sludge for power generation—thermodynamic study on auto-thermal operation using Aspen Plus. *Energy Conversion and Management*. 206: p. 112458.
- SAFARI, F., SALIMI, M., TAVASOLI, A., & ATAIEI, A. (2016). Non-catalytic conversion of wheat straw, walnut shell and almond shell into hydrogen rich gas in supercritical water media. *Chinese journal of chemical engineering*, 24(8), 1097-1103.
- SAID, M., et al., Effect of nickel impregnation on wood gasification mechanism (2017). *Waste and Biomass Valorization*, 8: p. 2843-2852.
- SALAVATI-NIASARI, M.; MIR, N.; DAVAR, F. (2010). A novel precursor in preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles via thermal decomposition approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 163–168.
- SALEEM, M. (2022). Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. *Heliyon*.
- SALEH, T.A. *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites: Fundamentals and Applications* (2021); William Andrew: New York, NY, USA.
- SALIMI, M., SAFARI, F., TAVASOLI, A., & SHAKERI, A. (2016). Hydrothermal gasification of different agricultural wastes in supercritical water media for hydrogen production: a comparative study. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7, 277-285.
- SAMIEE-ZAFARGHANDI, R., KARIMI-SABET, J., ABDOLI, M. A., & KARBASSI, A. (2018). Supercritical water gasification of microalga *Chlorella* PTCC 6010 for hydrogen production: Box-Behnken optimization and evaluating catalytic effect of MnO₂/SiO₂ and NiO/SiO₂. *Renewable energy*, 126, 189-201.
- SARKER, T. R., NANDA, S., & DALAI, A. K. (2023). Parametric studies on hydrothermal gasification of biomass pellets using Box-Behnken experimental design to produce fuel gas and hydrochar. *Journal of Cleaner Production*, 388, 135804.
- SARKI, J.; HASSAN, S.; AIGBODION, V.; OGHENEVWETA, (2011). J. Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2381–2385.

- SINGH, V. C. J., & SEKHAR, S. J. (2016). Performance studies on a downdraft biomass gasifier with blends of coconut shell and rubber seed shell as feedstock. *Applied thermal engineering*, 97, 22-27.
- SINGHA, R. K., YADAV, A., AGRAWAL, A., SHUKLA, A., ADAK, S., SASAKI, T., & BAL, R. (2016). Synthesis of highly coke resistant Ni nanoparticles supported MgO/ZnO catalyst for reforming of methane with carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 165-178.
- STURION, J.A.; PEREIRA, J.C.D.; CHEMIN, M. (1998). Qualidade da madeira de Eucalyptus viminalis para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. *Boletim de Pesquisa Florestal*. 16, 55–59 1988.
- SU, H., LIAO, W., WANG, J., HANTOKO, D., ZHOU, Z., FENG, H., ... & YAN, M. (2020). Assessment of supercritical water gasification of food waste under the background of waste sorting: Influences of plastic waste contents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(41), 21138-21147.
- SUN, M.; MA, X.-X.; YAO, Q.-X.; WANG, R.-C.; MA, Y.-X.; FENG, G.; SHANG, J.-X.; XU, L.; YANG, Y.-H. (2011). GC-MS and TG-FTIR study of petroleum ether extract and residue from low temperature coal tar. *Energy Fuels*, 25, 1140–1145.
- THAMIZHVEL, R., SURYAVARMAN, K., VELMURUGAN, V., & SETHURAMAN, N. (2021). Comparative study of gasification and pyrolysis derived from coconut shell on the performance and emission of CI engine. *Materials Today: Proceedings*, 47, 978-983.
- VENKATESH, G., REDDY, P. R., & KOTARI, S. (2017). Generation of producer gas using coconut shells and sugar cane bagasse in updraft gasifier. *Materials Today: Proceedings*, 4(8), 9203-9209.
- WANG, C., JIN, H., FENG, H., WEI, W., CAO, C., & CAO, W. (2020). Study on gasification mechanism of biomass waste in supercritical water based on product distribution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(52), 28051-28061.
- WANG, C., LI, L., SHI, J., & JIN, H. (2021a). Biochar production by coconut shell gasification in supercritical water and evolution of its porous structure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 156, 105151.
- WANG, C., LI, L., CHEN, Y., GE, Z., & JIN, H. (2021b). Supercritical water gasification of wheat straw: Composition of reaction products and kinetic study. *Energy*, 227, 120449.
- WANG, Q., ZHANG, X., CUI, D., BAI, J., WANG, Z., XU, F., & WANG, Z. (2023). Advances in supercritical water gasification of lignocellulosic biomass for hydrogen production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105934.
- WEI, X., XUE, X., WU, L., Yu, H., LIANG, J., & SUN, Y. (2020). High-grade bio-oil produced from coconut shell: A comparative study of microwave reactor and core-shell catalyst. *Energy*, 212, 118692.

- WEI, N., XU, D., HAO, B., GUO, S., GUO, Y., & WANG, S. (2021). Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation. *Water Research*, 190, 116634.
- WILLIAMS, P.T.; ONWUDILI, J. Composition of Products from the Supercritical Water Gasification of Glucose: A Model Biomass Compound (2005). *Industrial & Engineering Chemistry Resource*, 44, 8739–8749.
- XIE, Y., ZHENG, X., & GAO, W. (2022). Gasification of horse dung in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(9), 5871-5878.
- YAHAYA, A. Z., SOMALU, M. R., MUCHTAR, A., SULAIMAN, S. A., & DAUD, W. R. W. (2019). Effect of particle size and temperature on gasification performance of coconut and palm kernel shells in downdraft fixed-bed reactor. *Energy*, 175, 931-940.
- YAN, M., SU, H., ZHOU, Z., HANTOKO, D., LIU, J., WANG, J., ... & KANCHANATIP, E. (2020). Gasification of effluent from food waste treatment process in sub-and supercritical water: H₂-rich syngas production and pollutants management. *Science of the Total Environment*, 730, 138517.
- YAN, M., LIU, J., YU, C., ZHOU, X., HANTOKO, D., & KANCHANATIP, E. (2021). Experimental investigation on gasification of food waste in supercritical water: Effects of NaCl on syngas production and corrosion of reactor. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101538.
- YILDIRIR, E.; BALLICE, L. (2019). Supercritical water gasification of wet sludge from biological treatment of textile and leather industrial wastewater. *Journal of Supercritical Fluids*, 146, 100–106.
- YOUSEFIAN, F., BABATABAR, M. A., ESHAGHI, M., POOR, S. M., & TAVASOLI, A. (2023). Pyrolysis of Rice husk, Coconut shell, and *Cladophora glomerata* algae and application of the produced biochars as support for cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, 247, 107818.
- YU, J.; CHEN, Q.; GUAN, Q.; LI, B.; NING, P.; GU, J.; LU, X. (2016) Characterization of the liquid intermediates from gasification of lignite in supercritical water: Insights into the gasification process for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 17309–17322.
- ZHANG, J.; DASGUPTA, A.; CHEN, Z.; XU, D.; SAVAGE, P.E.; GUO, Y. (2019) Supercritical water gasification of phenol over Ni-Ru bimetallic catalysts. *Water Resource*, 152, 12–20.