



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PRISCILA LANE LEMOS TEIXEIRA

GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL A VAPOR EM LEITO FIXO E MEIO POROSO
NÃO CATALÍTICO E CÁLCULO DO BALANÇO ENERGÉTICO

FORTALEZA

2012

PRISCILA LANE LEMOS TEIXEIRA

GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL A VAPOR EM LEITO FIXO E MEIO POROSO NÃO
CATALÍTICO E CÁLCULO DO BALANÇO ENERGÉTICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. André Valente Bueno.

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

T268g Teixeira, Priscila Lane Lemos.
 Gaseificação do glicerol a vapor em leito fixo e meio poroso não catalítico e cálculo do
balanço energético / Priscila Lane Lemos Teixeira. – 2012.
 55 f.: il. color. enc. ; 30 cm.

 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia
Mecânica e de Produção, Mestrado em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2012.
 Área de Concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis
Orientação: Prof. Dr. André Valente Bueno

1. Engenharia mecânica. 2. Energia alternativa. 3. Biodiesel. 4. Biocombustível. I. Título.

PRISCILA LANE LEMOS TEIXEIRA

GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL A VAPOR EM LEITO FIXO E MEIO POROSO NÃO
CATALÍTICO E CÁLCULO DO BALANÇO ENERGÉTICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energias Renováveis.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr André Valente Bueno (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Alexandre
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Daniel Albiero
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Guilherme L. B. de Oliveira.

Aos meus pais, Marilane e José Egito.

AGRADECIMENTOS

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. André Valente Bueno pela orientação.

À Prof^a. Mona Lisa Moura de Oliveira pelo incentivo e ajuda na cromatografia.

Aos professores participantes da Banca examinadora Paulo Alexandre e Daniel Albiero pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas do laboratório de motores de combustão interna, pelo apoio, ajuda e sugestões recebidas.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro para a construção do reator.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não
sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não
sou o que era antes.” (Marthin Luther King)

RESUMO

Como o processo de gaseificação do glicerol adquire um balanço energético desfavorável, é sugerida a operação de um gaseificador como dispositivo de *heat recovery*. Nesse contexto, um reator de leito fixo é operado com gases de exaustão a uma temperatura de 820°C como fonte de energia e injeção eletrônica contínua de glicerol e água. O reator de leito fixo foi construído com aço inox AISI 310 e com capacidade volumétrica de 3,73 litros e como material poroso do leito a alumina com 1,5 mm de diâmetro. O experimento utilizou termopar do tipo K, sensor de pressão piezoresistivo e controle de vazão mássica com sensor de alta precisão do tipo Coriolis. A composição dos gases do produto, a demanda energética da gaseificação e a eficiência global do processo foram analisadas em função da temperatura variando de 600 a 800 °C e a percentagem de glicerol na mistura variando de 30 a 90%. Para determinar a viabilidade do projeto foi realizado um estudo energético do processo utilizando o software EES (*Engineering Equation Solver*). Apesar de o reator ter sido construído com pequenas dimensões o objetivo do trabalho é obter resultados qualitativos para a gaseificação do glicerol com praticidade, sem variáveis de risco e dificuldades envolvidas em sistemas de grande porte. O experimento mostrou uma boa conversão dos produtos em hidrogênio com valores acima de 50% em 750°C e proporção de 70% de glicerol em água e um gasto energético de 36 MJ/g com uma eficiência do processo próxima a 100%.

Palavras-chaves: gaseificação, glicerol, reator, fluxo contínuo, balanço energético.

ABSTRACT

As the gasification process of glycerol acquires an unfavorable energy balance, the operation of a gasifier in heat recovery mode is suggested. In this context, a fixed bed reactor was operated with exhaust gases at a temperature of 820°C as energy source and continuous electronic injection of glycerol and water. The fixed bed reactor was built with AISI 310 stainless steel and counted with a volumetric capacity of 3,713 liters and alumina with 1,5 mm of diameter as the material of the porous bed. The experiments used K type thermocouples, piezoresistive pressure sensors and mass flow control based on a high precision Coriolis sensor. The exhaust gases composition, the energy demand for gasification and the overall efficiency of the process were analyzed in a temperature range from 600 to 800°C and a glycerol percentage at the mixture ranging from 30 to 90%. To determine the viability of the project, an energy study of the process was performed using the software EES (Engineering Equation Solver). Although the reactor was built using small dimensions, the objective of this work is to obtain qualitative results for the gasification of glycerol with practicality, without risk variables and difficulties involved in large systems. The experiment showed a good conversion of products in hydrogen, presenting a conversion above 50% at a temperature of 750°C and with a proportion of 70% of glycerol in water and an energy waste of 36MJ/g with gasification efficiency nearby 100%.

Keywords: Gasification, Glycerol, Reactor, Continuous Flow, Energy Balance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.....	16
Figura 4.1 - Desenho esquemático e foto do reator de gaseificação.....	30
Figura 4.2 - Tanque principal e sistemas de medição da vazão e massa de combustível.....	31
Figura 4.3 - Representação do termopar na entrada do reator.....	32
Figura 4.5 - Bancada Experimental.....	33
Figura 4.6 - Diagrama da bancada experimental.....	34
Figura 4.7 - Tela do programa de controle e aquisição de dados.....	35
Figura 4.8. Representação molecular.....	39

LISTA DE GRÁFICOS E TABELAS

Gráfico 5.1 - Fração de gaseificação dos reagentes.....	40
Gráfico 5.2 - Quantidade de carbono sólido formado.....	41
Gráfico 5.3 - Gaseificação com 30% glicerol.....	43
Gráfico 5.4 - Gaseificação com 50% glicerol.....	44
Gráfico 5.5 - Gaseificação com 70% glicerol.....	45
Gráfico 5.6 - Gaseificação com 90% glicerol.....	46
Gráfico 5.7 - Energia consumida.....	47
Gráfico 5.8 – Balanço energético.....	48
Tabela 5.1 - Poder Calorífico Inferior.....	42
Tabela 5.2 - Porcentagem em mol dos produtos da gaseificação do glicerol.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
BE30/BE50 /BE70/BE90	Balanco energético
B10	Mistura com 90% de óleo diesel e 10% de biodiesel
B20	Mistura com 80% de óleo diesel e 20% de biodiesel
B100	Combustível 100% biodiesel
CLP	Controlador Lógico Programável
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCT	Detector de condutividade térmica
DIC	Detector de ionização de chama
EES	Engineering Equation Solver
FUNCAP	Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico
MP	Material particulado
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PA	Alta pureza
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do ar por Veículos automotores
PWM	Pulse width modulation
Q30/Q50/Q70/Q90	Calor em forma de energia

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Temperatura em graus Celsius
+	Sinal de adição
>	Sinal maior que
W	Potência em Watts
kW	Potência em quilowatts (10^3 Watts)
MJ	Energia em megajoule (10^3 Joules)
s	tempo em segundos
g	massa em gramas
PT	transdutor de pressão
TT	transdutor de temperatura
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
CH ₄	Metano
SO ₂	Dióxido de enxofre
H ₂	Hidrogênio
<i>tar</i>	material condensado
<i>char</i>	carbono sólido, carvão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Biodiesel - História e produção	18
2.2. Glicerol - Processo produtivo e aplicação.....	19
2.3. Pirólise do glicerol.....	23
2.4. Reforma em água supercrítica.....	24
2.5. Reforma a vapor.....	26
3. OBJETIVO.....	29
3.1. Objetivo geral.....	29
3.2. Objetivos específicos.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. Sistema do Experimento.....	30
4.1.1. O reator de gaseificação.....	30
4.1.2. Sistema de injeção	31
4.1.3. Condições de ensaio.....	32
4.1.4. Bancada experimental.....	33
4.2. Controle do sistema.....	35
4.3. Cromatografia gasosa.....	36
4.4. Mecanismo da reação e Energia consumida.....	36
4.5. Balanço energético.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
6. CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	50

1. INTRODUÇÃO

A dependência das sociedades tanto industriais quanto de consumo e as fontes esgotáveis de petróleo foram cruciais para o pronunciamento da sua crise. Este marco acarretou a elevação nos preços do barril do produto e a integralização da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) formada por produtores mundiais de petróleo unificando o preço em forma de cartel internacional e com controle sobre a oferta no mercado.

Além de servir como instrumento político sobre as potências mundiais, o petróleo originou conflitos no Oriente médio limitando a produção e elevando o seu valor. É possível salientar a lei da oferta e da procura, interferindo no preço dependendo do nível de consumo do importador. Mas a tendência é que esse recurso energético se esgote em algumas décadas, forçando o homem a procurar novas fontes de energia alternativa.

É nesse contexto que o biocombustível tem valor significativo. A diminuição da dependência de derivados de petróleo em relação ao seu esgotamento e não menos relevante a preocupação ambiental, têm sido cruciais para o desenvolvimento de novas alternativas energéticas. O biocombustível é um dos recursos que os países preocupados com o meio ambiente como o Brasil tem incentivado a pesquisa para a substituição gradual das fontes de energia atuais, como o petróleo, gás natural, carvão e a energia nuclear.

Desde 1920, no Brasil, o uso de óleos vegetais em motores de ciclo diesel vem sendo estudado pelo Instituto Nacional de Tecnologia, Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais. A partir de 1980 o Conselho Nacional de Energia consolidou o uso e a produção de óleos vegetais para fins energéticos, com o objetivo de substituir o óleo diesel por misturas de até 30% em volume.

Porém, na década de 80, a viabilidade econômica desses combustíveis era questionável e por conter glicerina em sua composição o seu uso em motores sem maiores modificações pode provocar problemas. Alguns desses problemas podem ser o de carbonização e depósitos nos bicos injetores, válvulas de admissão e escapamento, desgaste prematuro dos pistões, anéis de segmento e cilindros, diluição do óleo lubrificante, dificuldade de partida a frio, queima irregular, redução da eficiência térmica e odor desagradável nos gases de escapamento. (POULTON, 1994)

Por se tratar de uma fonte renovável de energia diversos estudos demonstram vantagens ambientais para o uso de biocombustível, como por exemplo, a redução na emissão de dióxido de carbono (conforme o ciclo do carbono, onde o CO₂ produzido na queima do combustível será consumido durante o processo de fotossíntese das plantas), óxido de carbono

(CO), material particulado (MP) e dióxido de enxofre (SO₂), além de ser uma alternativa para substituir as fontes convencionais de origem fóssil. Por isso, tem sido uma fonte de energia alternativa para diversos países, pois traz benefícios ambientais e perspectivas para a diminuição de importação de óleo diesel.

A introdução do biodiesel na matriz energética do Brasil é determinada pela Lei nº 11.097/05 de 13 de Janeiro de 2005 ou “Lei do Biodiesel”, que regulariza a adição de 5% ao óleo diesel comercializado, tendo um prazo de oito anos para a aplicação de um volume mínimo. Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB, as perspectivas são de chegar em 2014 com 10% de mistura e em 2020 com 20%, a exemplo do que prevê a Europa para seus países, além de Argentina e Colômbia na América Latina.

Apesar desse avanço relativo à regulamentação, alguns fatores como a produção e o uso do biodiesel ainda precisam ser discutidos, no caso do Brasil que possui diferentes regiões, fontes de matérias-primas, climas, diferença sócio-econômica e tecnológica. Estudos realizados por Santos e Matai (2008) mostram que o uso e a produção de biodiesel ainda precisam ser aprimorados, principalmente, em relação às questões técnicas e ambientais. Apesar de possuir semelhanças com o óleo diesel, os óleos vegetais têm algumas propriedades típicas que possuem barreiras técnicas.

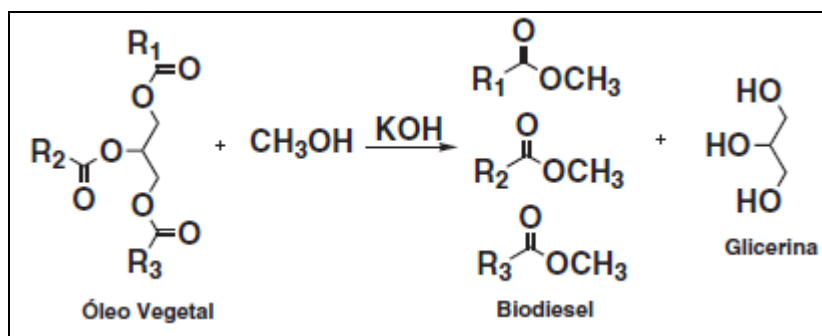
De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, o Programa de Controle da Poluição do ar por Veículos automotores (PROCONVE) aponta que o aumento de biodiesel na composição do diesel pode ser considerado uma solução para a melhoria da qualidade dos combustíveis.

No Brasil, o setor de transportes é o que tem maior índice de poluição devido à utilização de motores de ignição por compressão para a maioria dos transportes de cargas. Atualmente, o combustível predominantemente utilizado nesses motores é o de misturas de biodiesel e diesel, sendo compatíveis com as especificações e para a redução de emissões de gases, surgindo uma fonte de energia segura e renovável. Estudos indicam o interesse do biodiesel como uma fonte energética alternativa. Noleto *et al.* (2008), analisaram com o auxílio de um motor diesel o ciclo de vida focado no desempenho energético ambiental do óleo de soja bruto como biocombustível e o do álcool para obter a potência, o consumo específico, a eficiência térmica e as emissões.

O Biodiesel é considerado um combustível biodegradável e ambientalmente correto por ter em sua constituição óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Os óleos e gorduras são misturas compostas essencialmente por ésteres de ácidos graxos e glicerina, e são conhecidos por triacilgliceróis ou triglicerídeos. Esses são encontrados nos seres vivos e

durante os processos de extração e armazenagem, os triglicerídeos são hidrolisados liberando os ácidos graxos e a glicerina. Uma rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, que envolve a reação destes com monoálcoois de cadeias curtas (metanol ou etanol) em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. A Figura 1.1 representa a reação de transesterificação para a formação do biodiesel.

Figura 1.1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais



Fonte: Mota *et al*, 2009.

Knothe *et al.* (2005) afirmam que a princípio a transesterificação é uma reação reversível. Entretanto, o glicerol formado é praticamente imiscível no biodiesel, reduzindo fortemente a extensão da reação reversa. A imiscibilidade do glicerol no biodiesel é um fator que favorece o rendimento da reação, porém a possibilidade de formação de emulsões estáveis em certos casos pode exigir um longo período de repouso para separação das fases de biodiesel e glicerol.

Durante o processo de transesterificação a glicerina é retirada do óleo vegetal deixando-o mais fino e assim realizar a produção do biodiesel, sendo então classificada como o principal subproduto desta reação química. Esta substância vem sendo prioridade em estudos científicos com a finalidade de ser transformada em produtos de maior valor agregado. Algumas propostas são realizadas para a utilização desses produtos, como a exemplo da torta ou farelo, que é o resíduo sólido obtido durante a extração do óleo vegetal dos grãos da oleaginosa, a torta apresenta alto teor protéico e fibras sendo muito utilizada na alimentação animal, como adubo orgânico e geração de energia elétrica (MOTA E PESTANA, 2011).

De acordo com o professor Dr. Cláudio José A. Mota do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, “o desafio que se propõe à pesquisa reside na criação de catalisadores bifuncionais, capazes de desidratar seletivamente o glicerol obtendo-se a acroleína e oxidá-la imediatamente, formando o ácido acrílico em uma só etapa” (Revista

Química e Derivados, ed. 487, 2009). Ele salientou que o Brasil importa ácido acrílico e seus derivados, não tendo produção local. Outros produtos que podem ser obtidos pela oxidação do glicerol são a di-hidróxi-acetona, aplicada nas formulações de protetores solares, e o ácido hidróxi-pirúvico.

Atualmente a glicerina é aplicada como insumo industrial em diversas áreas, as mais comuns são na produção de etanol, propeno, cosméticos, sabonetes, cremes, xaropes, plásticos acrílicos. Ela também é utilizada como lubrificante, fertilizante do solo e detergente.

Algumas ideias mais complexas e inovadoras para o aproveitamento da glicerina estão sendo aprimoradas, como é o exemplo da pirólise e da gaseificação. São utilizadas altas temperaturas para oxidar parcialmente o combustível ou convertê-lo em outro de melhor qualidade e conteúdo energético, como o gás de síntese que é a mistura de gases formada durante esses procedimentos. Porém, é necessário ter cuidado ao se trabalhar com o aquecimento da glicerina. Quando a mesma está parcialmente desidratada favorece a formação de sais dissolvidos, podendo encurtar a vida útil dos equipamentos. Pode haver também a formação da acroleína, que é uma substância muito tóxica produzida a partir da desidratação e oxidação do glicerol.

O processo de gaseificação pode ser uma solução para a conversão do glicerol em um combustível de melhor conteúdo energético. Primeiramente uma solução de glicerol e água a vapor é injetada em um reator a temperaturas elevadas e após um curto espaço de tempo, a solução é convertida em um gás de síntese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel – História e produção

Com a dependência externa do óleo diesel e a escassez do petróleo, surge uma nova discussão no Brasil para a utilização de combustíveis alternativos. Desde 1930 institutos de pesquisa e Universidades propõem o uso de óleos vegetais e seus derivados, em solução pura ou em mistura produzidos por alcoólise, como alternativa energética. É nesse contexto que o biodiesel é incluído para uma substituição gradual do diesel com o incentivo do governo federal. O uso do biodiesel no país pode trazer benefícios tanto financeiros quanto ambientais, principalmente aumentando economicamente o seguimento agrícola e investindo nas áreas menos desenvolvidas do país. (POUSA *et al.*, 2007)

A transesterificação é a técnica mais atraente, eficaz e aceita para a produção do biodiesel. Esse processo tem como finalidade diminuir a viscosidade do óleo e é uma reação química que ocorre entre triglicérides e álcool na presença ou não de um catalisador. As variáveis mais importantes que interferem na produção do biodiesel são a razão molar de óleo e álcool e a temperatura da reação. Segundo Demirbas (2009), quanto mais álcool contiver na transesterificação, mais rápido a reação ocorrerá.

O Programa Nacional de Biodiesel e o Programa de Uso foram criados também para promover a inclusão social de pequenos agricultores além de estimular a produção de diversas oleaginosas. César *et al.* (2010) apresentaram uma breve revisão do programa de apoio financeiro lançado pelo governo. E concluíram que os mecanismos fornecidos pelo governo têm sido insuficientes para a participação efetiva da agricultura familiar. De acordo com Garcez e Vianna (2009), o foco do incentivo para a produção de biodiesel está na região Centro-Oeste, a qual conta com uma produção de 35% do volume de biodiesel produzido autorizado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - ANP. Nesta região há a predominância de cultivo da soja, valendo 59 % do total produzido no país, e o papel das famílias de agricultores está sendo unicamente ligado à plantação de grãos e não como produtores de biodiesel.

Aproximadamente 75% dos custos totais de produção do biodiesel são direcionados à matéria-prima. A escolha correta da matéria-prima e a continuidade no processo de transesterificação implicam no baixo custo de produção. Atabani *et al.* (2012) fizeram uma análise detalhada sobre a indústria do biodiesel desde a escolha da matéria-prima, passando pelo processo produtivo até a viabilidade econômica. O processo de extração

do óleo também é relevante sendo considerada a extração por solvente usando o método do n-hexano o caminho com maior rendimento do óleo. Ainda de acordo com Atabani *et al.* (2012), o setor de transporte é o segundo maior consumidor de energia no mundo, equivalente a 30%. Porém, quase todo esse consumo é de combustíveis fósseis, em valores, 97,6% com base no petróleo. Esse setor tem um crescimento estimado para os próximos anos de 1,8% ao ano até 2035.

A produção mundial de biodiesel atinge cerca de 6 bilhões de litros por ano e representa 10% de todo biocombustível produzido. Padula *et al.* (2012) investigaram o surgimento da indústria do biodiesel no Brasil e analisaram se os objetivos propostos pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB foram atingidos. De acordo com a meta relacionada à inclusão de 5% de biodiesel ao óleo diesel, o país está à frente do esperado, já que esta mistura é consumida desde o ano de 2010, onde as matérias-primas mais utilizadas para a produção do biodiesel são o óleo de soja e o sebo bovino.

Contudo algumas dificuldades têm sido destacadas como balanços de energia desfavoráveis para a produção de biodiesel a partir dos óleos da soja e da mamona (Nogueira *et al.* 2011). Além disto, com a substituição gradual do óleo diesel por biodiesel é deduzível que haverá um favorecimento da produção de glicerol proveniente da indústria do biodiesel. Como consequência desse excesso de glicerol é necessário tomar medidas para o seu aproveitamento, seja ele no setor energético ou industrial. Tais fatores podem ser revertidos aproveitando-se o glicerol, principal subproduto do biodiesel, como combustível suplementar desde a colheita até a produção do biodiesel diminuindo-se o montante energético associado à cadeia de produção do biocombustível.

2.2. Glicerol – Processo produtivo e aplicação

Do processo de transesterificação, cerca de 10% do óleo ou gordura é convertido em glicerol, um subproduto com grande capacidade energética, industrial e metabólica. Energética quando o seu aproveitamento é destinado à sintetização de gases com alto poder energético. Industrial quando aplicado na produção de resinas sintéticas, remédios, cosméticos, processamento de tabaco, entre outros. E também com capacidade metabólica para os organismos vivos. Porém, a glicerina utilizada para a maioria desses fins deve ter alto grau de pureza, e para que esta chegue à purificação desejada, deve passar por procedimentos de custo e complexidade elevados.

Com a estimativa de aumento das produções de biodiesel, prevê-se um excedente de 300.000 toneladas de glicerina no mercado brasileiro no ano de 2013, de acordo com Leoneti *et al.* (2012). Desta forma, é esperada uma redução nos preços do mercado internacional, fato este associado a problemas ambientais devido ao descarte da glicerina. Este quadro é agravado pela alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) promovendo a formação de substâncias tóxicas (acroleína) ao se decompor termicamente em temperaturas inferiores aos 650 °C. Assim, a busca por alternativas de utilização em larga escala da glicerina oriunda do processo produtivo de biodiesel é fundamental para que se possa estabilizar o mercado de glicerol e fortalecer a economia do biodiesel.

Por ser considerado um material bruto, o glicerol proveniente da produção de biodiesel é um glicerol poluído, sendo necessário passar por refinis e um sistema de limpeza para ser aproveitado, seja pelo setor industrial ou para fins energéticos. Por esse motivo, Leoneti *et al.* (2012) publicaram soluções alternativas para o uso do glicerol bruto. Essas possibilidades incluem produção de produtos químicos, aditivos de combustível, produção de hidrogênio, desenvolvimento de células de combustível, produção de metanol ou etanol, co-digestão e co-gaseificação, tratamento de resíduos. Já para o glicerol refinado, as opções de aproveitamento são nas indústrias farmacêutica, têxtil, alimentícia e química. Provou-se que existem possibilidades promissoras para o uso do glicerol e consolidando a sustentabilidade do mercado de biocombustíveis.

Existem três tipos de glicerina de mercado que são identificados como a glicerina crua comercial com 80 a 88% de pureza, a glicerina de grau técnico com 97% e a glicerina refinada (grau USP ou FCC) com 99,7% em peso, elas são diferentes devido ao teor de água e ácidos graxos, ésteres e outros resíduos orgânicos. Duque e Alzate (2012) simularam os esquemas de purificação para obter os graus comerciais de glicerina mencionados para relatar os diferentes aspectos relacionados com a produção, o mercado e as aplicações da glicerina em produtos de consumo. Foi concluído que o processo de purificação da glicerina para diferentes graus de pureza pode ser economicamente viável e com uma recuperação de metanol em 99% de pureza sem a presença de água. Isso comprova que o glicerol proveniente da indústria do biodiesel pode ser purificado de forma viável e utilizado para diversos fins. Incluindo a sua conversão em combustíveis de alto valor energético sem haver a poluição existente quando retirado do processo. Pode-se assim resultar em gases de melhor qualidade.

Com o intuito de valorizar economicamente o glicerol disponível no mercado, Gupta e Kumar (2012), analisaram diversas áreas de aplicação do glicerol como subproduto da indústria do biodiesel. Queimar o glicerol bruto diretamente é a forma mais simples de se

obter energia, porém, durante a sua queima a baixa temperatura é formada a acroleína, uma substância tóxica e as cinzas restantes do processo podem entupir os bicos injetores. Esse problema de entupimentos pode ser facilmente resolvido quando o glicerol é queimado em mistura com resíduos agrícolas. Após passar por uma esterificação, o glicerol pode se tornar um melhorador de cetano e reduzir a emissão de monóxido de carbono e partículas para o diesel. A reforma do glicerol em fase aquosa produz hidrogênio, hidrocarboneto de exigência específica utilizado para acabar com o problema da partida a frio. Outro material derivado do glicerol é a triacetina que pode ser utilizado como um aditivo para combustível de propulsão.

Os processos biológicos são também uma alternativa importante para o aproveitamento do glicerol, seja ele em seu estado bruto ou purificado. Como exemplo de pesquisas nesse campo seguem a produção de biossurfactantes, de produtos químicos por meio da bioconversão do glicerol, do biohidrogênio e aplicado em bioprocessos como fonte de carbono. Exemplos estes apresentados de forma simplificada nos parágrafos seguintes.

Alguns microorganismos são usados para a biovalorização do glicerol, um deles é a *Yarrowia lipolytica* usado como um modelo no estudo da degradação de substratos hidrofóbicos. De acordo com Amaral *et al.* (2009), a transformação do glicerol por esse microorganismo possibilita a produção de biossurfactantes, aplicados na indústria farmacêutica, alimentícia e biomédica, e o ácido nítrico, aplicado principalmente na indústria de alimentos.

Da Silva *et al.* (2009), estudaram a bioconversão do glicerol em produtos químicos valiosos e a sua aplicação como uma fonte de carbono e energia para o crescimento microbiano. Alguns desses produtos microbianos são as proteínas recombinantes e as enzimas, as drogas medicinais, os antibióticos e a química fina. O glicerol pode ser empregado também na produção de solventes, como é o caso da dihidroxicetona e 1,3-propanodiol.

Sarma *et al.* (2012) usaram o glicerol bruto como matéria-prima para a produção de biohidrogênio e analisaram as limitações técnicas dessa bioconversão. Para adquirir uma produção máxima de hidrogênio a partir da bioconversão é necessário fazer um pré-tratamento do glicerol bruto proveniente do biodiesel. O glicerol pode ser considerado uma matéria-prima em potencial para produção microbiana de hidrogênio e o seu desempenho como substrato é equivalente a qualquer outro resíduo orgânico.

No cenário da biorrefinaria o glicerol tem a capacidade de melhorar a rentabilidade do biodiesel, a partir da fermentação do glicerol podem ser obtidos metabólitos de alto valor agregado, principalmente produtos químicos e biopolímeros. Abad e Turom

(2012) analisaram através do bioprocesso as culturas de microalgas. Ficou definido que as microalgas se desenvolvem quando imersas em água do mar de médias basais com glicerol bruto, isso significa que as culturas de microalgas podem metabolizar o excesso de glicerol bruto formado, sendo consumido como fonte de carbono. Ao mesmo tempo são capazes de sintetizar metabólitos de alto valor agregado, como os nutracêuticos.

Outra maneira de aplicação do glicerol bruto com bons resultados é através da oligomerização para a produção de supressores de poeira, como define Medeiros *et al.* (2012). Os autores investigaram essa oligomerização do glicerol na presença de catalisadores ácido e básico e a partir da análise termogravimétrica foi possível definir que o tipo de catalisador e a sua concentração influencia diretamente na boa produtividade do oligômero. O experimento mais bem sucedido foi com o catalisador ácido H_2SO_4 com uma razão molar de 3% e 1 hora de reação. Foi concluído que o glicerol proveniente da produção do biodiesel pode ser utilizado como supressor de poeira impedindo a dispersão de partículas, com destaque do minério de ferro para a atmosfera.

De acordo com o mercado internacional a utilização do glicerol bruto ainda está em fase inicial e instável. A variação com maior aplicação desse produto está prevista em condições futuras baseadas na questão da oferta e da procura pelas indústrias convencionais e as desenvolvidas recentemente com o objetivo de trabalhar com este subproduto do biodiesel. Este fato pode ser evidenciado de acordo com o consumo crescente do biodiesel. Alguns estudiosos discutiram sobre esse cenário atual de produção do biodiesel e consequentemente a produção de glicerol. Segundo Ayoub e Abdullah (2012) o glicerol bruto pode ser um destaque no mercado mundial, podendo ser aproveitado como fonte de matéria-prima na recuperação de produtos químicos e como aditivo em diferentes formulações de combustíveis. Vale ressaltar que além das aplicações indicadas por este autor, o mercado está se aprimorando em alternativas do uso do glicerol, como os citados nesta seção. Além dessas soluções propostas nos trabalhos pesquisados é possível identificar algumas técnicas com o aproveitamento do glicerol para a produção de combustíveis com maior poder energético e de melhor qualidade, como é o caso da pirólise e da reforma do glicerol. Procedimentos estes introduzidos nas seções seguintes.

2.3. Pirólise do glicerol

A pirólise é um processo que envolve a decomposição química de uma substância a partir do seu aquecimento. A pirólise do glicerol tem sido identificada como via possível de produção de combustível com elevado potencial energético. Skoulou *et al.* (2012), estudaram a pirólise como meio de produção de hidrogênio renovável como proposta de melhorar a eficiência do processo de produção do biodiesel. O material de alimentação da pirólise foi uma mistura de kernel de oliva com glicerol bruto. Com uma fração de 25% de kernel de oliva em glicerol a 720°C favoreceu um aumento de 11,2% de produção de hidrogênio se comparado a uma temperatura mais baixa de 520°C.

Valliyappan *et al.* (2008) utilizaram a pirólise do glicerol para a produção do gás de síntese ou H_2 , o fluido de transporte utilizado no reator foi o nitrogênio (N_2) e comparando-se a taxa de vazão desse gás e a variação da temperatura, esta tem relativa influência sobre o rendimento, a composição e o poder calorífico do gás de síntese. Para uma temperatura de 800°C e uma vazão de 30 ml/min, a pirólise do glicerol puro tem uma conversão em 47,7% de H_2 , 43,6% de CO e 4,7% de CH_4 nos produtos. Foi utilizado um reator tubular operado com uma taxa de fluxo de N_2 de 30 a 70 ml/min variando de 650 a 800°C e à pressão atmosférica, o material utilizado para aumentar a área da reação foi o quartzo. Os principais gases obtidos foram o CO, H_2 , CO_2 , CH_4 e C_2H_4 . O poder calorífico do gás de síntese produzido foi maior a uma temperatura de 650°C para todos os fluxos experimentados e partículas de diferentes materiais, a energia gasta de aquecimento do reator foi de 13 a 22 MJ/m³.

Peres *et al.* (2010), também utilizaram a pirólise como o processo para conversão de glicerol em gás de síntese e o seu experimento foi realizado em um reator de leito fixo preenchido com óxido de alumina a uma variação de temperatura entre 750 e 850°C e tempo de reação de 20 a 40 minutos. Eles consideraram como gases principais do projeto o hidrogênio e o monóxido de carbono, já que obtiveram conversões máximas de 40% e 48%, respectivamente, com uma composição de 80% de glicerol e Argônio, sendo o gás de arraste.

Já Geng *et al.* (2012), estudaram a pirólise do glicerol por meio de cálculos da química quântica. Foi considerada a pirólise do glicerol como um modelo composto de carbono. Foram incluídas barreiras de energia e velocidades de reação constantes para avaliar quatro canais possíveis de pirólise do glicerol. O mecanismo A, entrega dois carbonos do glicerol para o grupo carbonila do acetaldeído na sequência da fragmentação de Grob fechada, foi o canal mais promissor.

A pirólise do glicerol realizada com catalisadores carbonados foi estudada por Fernández *et al.* (2009). O efeito catalítico do material do reator de leito fixo de dois carbonos ativados foi comparado com pedaços de vidro de quartzo. A máxima seletividade do hidrogênio e o gás de síntese com a razão maior de H_2/CO são mais vantajosos quando utilizado um catalisador carbonáceo. A maior composição $H_2 + CO$ foi obtida quando utilizado um microondas, mesmo a temperaturas mais baixas quando comparado ao forno elétrico.

Com o intuito de identificar o melhor método para a obtenção de gás de síntese a partir do uso do carbono ativado como catalisador comercial, Fernández *et al.* (2010) analisaram os processos de pirólise, reforma a vapor e reforma a seco do glicerol e deduziram que os processos de reforma com agentes oxidantes (CO_2 ou H_2O) convertem o glicerol em gás de síntese de forma mais eficaz do que a decomposição térmica. A reforma a vapor produz maior quantidade de hidrogênio e gás de síntese, em oposição à reforma a seco. A razão molar água-glicerina interfere no desempenho da reforma a vapor, diminuindo a quantidade de gases formados e devido ao líquido contido na mistura aumenta a quantidade de resíduos. Quando selecionada uma reação global como ponto de referência, não aparece diferença significativa entre os métodos citados.

Um reator com fluxo laminar a 650 e 700°C foi utilizado para realizar a pirólise do glicerol. Stein *et al.* (1983), analisaram como produtos iniciais o monóxido de carbono, acetaldeído e acroleína, estes últimos foram descompostos através de reações de radicais livres para produzir monóxido de carbono, etileno, metano e hidrogênio. Foi necessário um tempo de residência de 0,1s e uma temperatura de 700°C para produzir os gases citados.

2.4. Reforma em água supercrítica

A reforma em água supercrítica destaca-se por operar com um sistema de alta pressão e baixa temperatura. O procedimento é semelhante ao operado pela reforma a vapor, seja ele com ou sem a inserção de catalisadores, se o processo é de fluxo contínuo ou intermitente, o tempo de residência, se existe fluido de arraste, entre outros fatores.

Guo *et al.* (2012) realizaram a gaseificação do glicerol em água supercrítica em um reator tubular de fluxo contínuo, com variação de temperatura de 445 a 600°C a uma pressão de 25 MPa e tempo de residência de 3,9 a 9,0s. Eles concluíram que o aumento da temperatura influenciou na eficiência da gaseificação, porém com o aumento da concentração

do glicerol a eficiência diminuiu de 88% a 71% a uma temperatura de 567°C. Foram utilizados catalisadores alcalinos para acelerar a reação de deslocamento e melhorar o rendimento de hidrogênio, em uma ordem decrescente segue: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{KOH} > \text{K}_2\text{CO}_3$. O melhor aproveitamento de hidrogênio foi em 526°C, obtendo frações de 52,0 a 68,9% de conversão e com 0,1% em peso de NaOH. Não houve análise das frações de *tar* e *char*.

Xu *et al.* (2009) também realizaram o processo de gaseificação em água supercrítica da glicina e do glycerol realizada em um reator tubular de fluxo contínuo operado a temperaturas de 380 a 500°C, com e sem a utilização de Na_2CO_3 como catalisador. Como melhor resultado a adição de 0,1% em peso de Na_2CO_3 obteve maior desempenho catalítico para a gaseificação da glicerina. Para o tempo de residência de 0,98 min a 500°C e 1% em peso de solução de glicerol resulta em uma eficiência de gaseificação de 98% sem catalisador. A fração molar de hidrogênio como produto gasoso foi de 60%.

Para calcular a composição de equilíbrio para a gaseificação em água supercrítica do metanol, etanol, glicerol, glucose e celulose, Voll *et al.* (2009), formularam uma programação analítica com base na energia livre de Gibbs. Essa formulação matemática garante encontrar uma solução para a análise termodinâmica da gaseificação em água supercrítica. Os resultados numéricos indicaram que altas temperaturas e concentrações baixas de alimentação aumentam a eficiência de produção de hidrogênio para todos os reagentes estudados. Os cálculos mostram baixa produção de monóxido de carbono.

May *et al.* (2010), estudaram a conversão hidrotérmica e catalítica do glicerol em água supercrítica com temperatura de trabalho de 510 a 550°C e a 350 bar de pressão utilizando como catalisadores um leito inerte e partículas não porosas de ZrO_2 e uma cama de 1% de Ru/ ZrO_2 . O reator utilizado foi de leito fixo e processo contínuo isotérmico, o tempo de residência foi de 2 a 10s e a concentração de glicerol foi de 5% em peso. O catalisador (1% em peso de Ru/ ZrO_2) inibiu a formação de acroleína e promoveu a gaseificação do glicerol, a qual foi completa com 8,5s a 510°C e com 5s a 550°C, com produção de hidrogênio em 50% do valor estequiométrico. Fator este explicado devido à deposição de carbono a partir dos produtos primários da reação, impossibilitando a formação de hidrogênio em reações catalíticas de reforma.

2.5. Reforma a vapor

A gaseificação surge como uma alternativa para aproveitamento do glicerol, um processo o qual é baseado em decompor biomassa a fim de se obter um gás de síntese. Esse método pode ser usado de maneira eficaz para a produção de gases com alto poder calorífico, como H_2 ou CH_4 , e baixo teor de poluentes (SUN *et al.*, 2007). São utilizadas, basicamente, altas temperaturas para queimar ou converter um combustível em um gás de melhor qualidade e capacidade energética. A gaseificação do glicerol deve ser feita com cautela, pois a sua queima parcialmente desidratada produz acroleína, substância muito tóxica que causa irritação nos olhos e a sua inalação causa edema pulmonar e dificuldade na respiração.

Estudos indicam também que a gaseificação da glicerina bruta com excesso de oxigênio e ar como um agente da gaseificação é uma alternativa aceitável para obtenção do gás de síntese. Uma fração de excesso de ar em torno de 0,35 a 0,40 é o ideal para que a razão de H_2/CO seja de 1,25 para 0,70, de acordo com Yoon *et al.* (2010). Com um poder calorífico do gás de síntese em 1750 kcal/Nm^3 , foi comprovada a possibilidade deste tipo de gaseificação. O aumento da fração de excesso de ar diminui a produção de H_2 , CO e CH_4 .

Baseados na necessidade de tornar a indústria de produção do biodiesel um processo com viabilidade econômica e ambiental, é proposto um processo de gaseificação de pedaços de madeira misturada com o glicerol bruto em vários níveis de carregamento. Wei *et al.* (2011), utilizaram um gaseificador de leito fixo envolvendo uma escala piloto. O aumento da carga de glicerol afetou o desempenho do gaseificador para uma má qualidade de gás de síntese produzido, influenciando na maior produção de CO , CH_4 , e $Char$, mas com a concentração de partículas decaiu. Concentrações com 20% em peso de madeira com o glicerol bruto mostram bons resultados para produção do gás de síntese e para baixa concentração de carbono sólido e partículas.

Com o intuito de viabilizar economicamente a produção de biodiesel, Xavier *et al.* (2007) utilizaram a glicerina bruta para a produção de gás de síntese através da gaseificação. A glicerina pura (PA 99,9%) foi testada em uma planta piloto para servir de base comparativa com os resultados obtidos da gaseificação da glicerina bruta. Foi utilizada uma temperatura de 700°C , uma proporção de glicerina/ água de 8:1 e o nitrogênio como gás de arraste. Os produtos obtidos dessa análise foram CO_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_4 e houve uma conversão na reação de gaseificação da glicerina em 100%.

Aimaretti *et al.* (2008) investigaram usos alternativos de aproveitamento da glicerina para sintetizar o gliceril-tert-butil-eter (GTBE), um aditivo que melhora a eficiência

da combustão e diminui a emissão de contaminantes ambientais quando adicionado ao diesel de petróleo e ao biodiesel. Para a produção do GTBE foi utilizada como olefina (reação com olefina na presença de um catalisador forma éteres alquílicos) o isobutileno, a temperatura e a pressão da reação são relativamente baixas de 50 a 100°C e de 5 a 15 Kg/cm², podendo alcançar conversões superiores a 90%.

O experimento foi realizado em um reator tipo autoclave com agitador e de ácido inoxidável, situado dentro de um forno aquecido mediante resistência elétrica. O reator possui um agitador, um sistema de vedação que permite trabalhar com altas pressões e conexões de entrada de gases e tomada de amostra durante as reações. A temperatura é medida através de um termopar que controla a variação a cada instante e o sinal é enviado para o controlador por meio de um transmissor. A velocidade de agitação é controlada por um motor monofásico diretamente acoplado ao agitador. O reator possui em seu interior defletores para melhorar a mistura.

A olivina e a olivina suportada em catalisadores de níquel foram sintetizadas através da co-precipitação para serem utilizadas em processos de reforma a vapor ou gaseificação do glicerol como ativos no leito. Atong *et al.* (2011), analisaram o comportamento desse grupo de minerais a 800°C atuando como catalisador. Nessa temperatura houve uma conversão satisfatória de carbono e hidrogênio e uma seletividade de espécies de gás. Tanto a olivina quanto a olivina/níquel exibiram estabilidade e reatividade elevada quando aplicadas na reforma/gaseificação de resíduos de glicerol.

Dave e Plant (2011) focaram na produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do glicerol com catalisadores de base de níquel. O desempenho do reator foi baseado no rendimento do hidrogênio, seletividade e conversão do glicerol em um reator de leito fixo tubular a uma temperatura de 700 °C. Foi verificado que a taxa de conversão elevada para o hidrogênio foi de 3,95 mols para 7,00 mols de glicerol, cerca de 56% de aproveitamento. Foi analisada a taxa de conversão do glicerol em gás de síntese para as proporções em massa de 10 e 20%, concluiu-se que a taxa de conversão é inversamente proporcional à porcentagem de glicerol na mistura.

Outra maneira de produção do hidrogênio é a partir da reforma da biomassa de hidrocarbonetos oxigenados em fase aquosa e utilizando como catalisador o níquel Raney. Este é um catalisador sólido composto por vários grãos muito finos de uma liga de níquel-alumínio, essa liga é muito utilizada em processos de hidrogenação industrial de alguns óleos vegetais. Huber *et al.* (2003) analisaram o desempenho desta liga em comparação com a platina para a produção de hidrogênio utilizando como biomassa o glicerol e concluíram que

a liga do níquel Raney com a adição de estanho diminui a taxa de produção de CH_4 e favorece a produção do H_2 .

De Souza *et al.* (2011) analisaram economicamente a reação catalítica do glicerol via reforma a vapor para a produção de hidrogênio e produção elétrica através de células de combustível. Os óleos vegetais participantes do processo de transesterificação vêm de matérias-primas existentes no Brasil, como a soja, mamona, palma, amendoim, feijão e semente de algodão e a partir de resíduos como a carne de sebo, café e águas residuais. Foi estimado adicionalmente um combustível inovador, o H-Bio desenvolvido pela Petrobras, onde hidrogênio e biocombustível geram propano como subproduto. Foram sugeridas células de combustível operadas a elevadas temperaturas, sem necessidade de hidrogênio de alta pureza. O óleo de palma mostrou maior potencial com geração de eletricidade de 54,6 GWh por ano e com a utilização de resíduos o potencial anual é de 318,56 GWh.

Nota-se, portanto, que apesar de se constatarem reais dificuldades e riscos na aplicação da glicerina em grupos geradores (aquecimento e controle da temperatura do leito de gaseificação; controle de carga do motor baseado no fluxo de gases da gaseificação; processo de parada do reator e risco de produção de acroleína), é possível aplicar a glicerina em processos de geração de eletricidade e de obtenção de calor e como combustível em plantas de produção de biodiesel de grande porte implicando em uma redução nos custos de estoque e/ou descarte desta substância.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo geral:

Devido à demanda de biodiesel e, conseqüentemente, a produção excessiva de glicerina, é proposta uma solução para o aproveitamento desta através da gaseificação e como combustível suplementar.

3.2. Objetivos específicos:

- Instrumentar um reator para gaseificação de glicerol;
- Testar o reator em processo contínuo;
- Obter o gás de síntese proveniente da gaseificação do glicerol;
- Elaborar um modelo de balanço energético na plataforma EES;
- Efetuar os balanços de massa e energia para a gaseificação do glicerol.

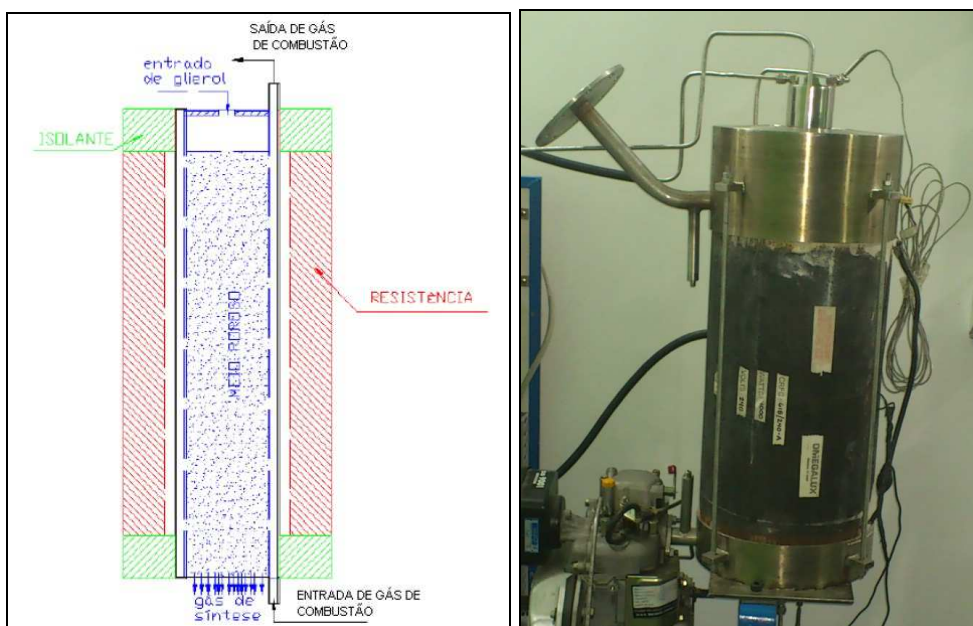
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Sistema do Experimento

4.1.1. O reator de gaseificação

O reator utilizado neste experimento foi construído com um leito de gaseificação fixo inserido em uma camisa metálica e fabricado de aço inox AISI 310 com capacidade volumétrica de 3,73 litros, conforme observado na Fig. (4.1). O aço inox foi utilizado para assegurar uma alta resistência a solicitações térmicas neste componente. A camisa foi montada no interior de um isolamento térmico de uma resistência elétrica cilíndrica com 8000 W de potência, que é capaz de acomodar reatores com diâmetro externo de 250 mm e 450 mm de altura e foi utilizada para circulação de gás de combustão a altas temperaturas. O material utilizado no leito para aumentar a área de contato da reação foi a alumina de 1,5 mm de diâmetro. Este equipamento é capaz de atender a uma demanda energética de gás de síntese correspondente a 8 kW, temperatura de leito mínima de 600 °C, recebendo proporções diversas de glicerol e água e com um tempo de residência próximo a 2s, de acordo com a literatura.

Figura 4.1. Desenho esquemático e foto do reator de gaseificação



4.1.2. Sistema de injeção

O combustível injetado no reator foi uma composição de glicerol de alta pureza (PA – 99%) e água destilada, utilizados para diminuir os riscos de contaminação por gases tóxicos e evitar entupimentos e depósitos de materiais como sais nas tubulações.

As misturas seguiram uma proporção de 30% a 90% de glicerol em massa misturados à água com incremento de 10%. A água é integrante da reação como fluido de arraste e serve para transportar a energia do topo até a parte inferior do reator, facilitando a ocorrência da gaseificação do glicerol. O combustível entra no reator através de um bico injetor de carro comum, por isso torna-se necessário um sistema de controle de vazão. Para este controle, o reator foi instrumentado com um sensor de medição de massa e vazão Coriolis do tipo SITRANS FC 300 da Siemens, e a conversão da deformação (causada pela passagem do fluido) é conduzida por um Transdutor do tipo SITRANS FM MAG 6000.

A Figura (4.2) mostra o tanque principal produzido em aço inox utilizado para armazenar a mistura a ser gaseificada e os sistemas de medição citados no parágrafo anterior. A mistura foi comprimida com uma bomba de baixa pressão e um regulador a 3,5 bar.

Foi projetado também um sistema de arrefecimento de água para o bico injetor, pois sua temperatura máxima de trabalho é de 200°C e a do reator chega próximo a 1000°C. O circuito de resfriamento do bico foi feito por uma bomba de centrífuga elétrica de 12 Volts imersa em um tanque com água e gelo.

Figura 4.2. Tanque principal e sistemas de medição da vazão e massa de combustível



4.1.3. Condições de ensaio

A faixa de temperatura dos experimentos foi de 600 a 800°C, com incremento de 50°C para cada ensaio e mistura. Por exemplo, para o experimento de 30% de glicerol e 70% de água destilada, foi obtido o gás de síntese e o “tar” para 600, 650, 700, 750 e 800°C com a finalidade de aperfeiçoar o processo através da taxa de conversão, do poder calorífico inferior da mistura e do balanço energético, todos em função da temperatura e composição da mistura. O reator foi operado em regime permanente com tempo de injeção de combustível fixo em 1 minuto.

As temperaturas do reator de gaseificação foram determinadas por Termopar do tipo K, instalado na entrada do reator próximo ao bico injetor, na saída do gás de síntese, na entrada e saída dos gases da combustão (controle previamente projetado e construído para a operação de aquecimento do reator com a utilização de gases aquecidos). A seta vermelha na Fig. (4.3) mostra o termopar utilizado no experimento e o cabeçote de entrada da mistura glicerol e água a vapor localizado na parte superior do reator. A seta em azul destaca a tubulação de retorno da água de arrefecimento do bico injetor.

Figura 4.3. Foto do termopar na entrada do reator



4.1.4. *Bancada Experimental*

A Fig. (4.5) apresenta a bancada experimental aplicada à gaseificação de glicerol e água deste estudo e quantifica os equipamentos utilizados, na sequência, o diagrama da Fig. (4.6) que detalha o processo.

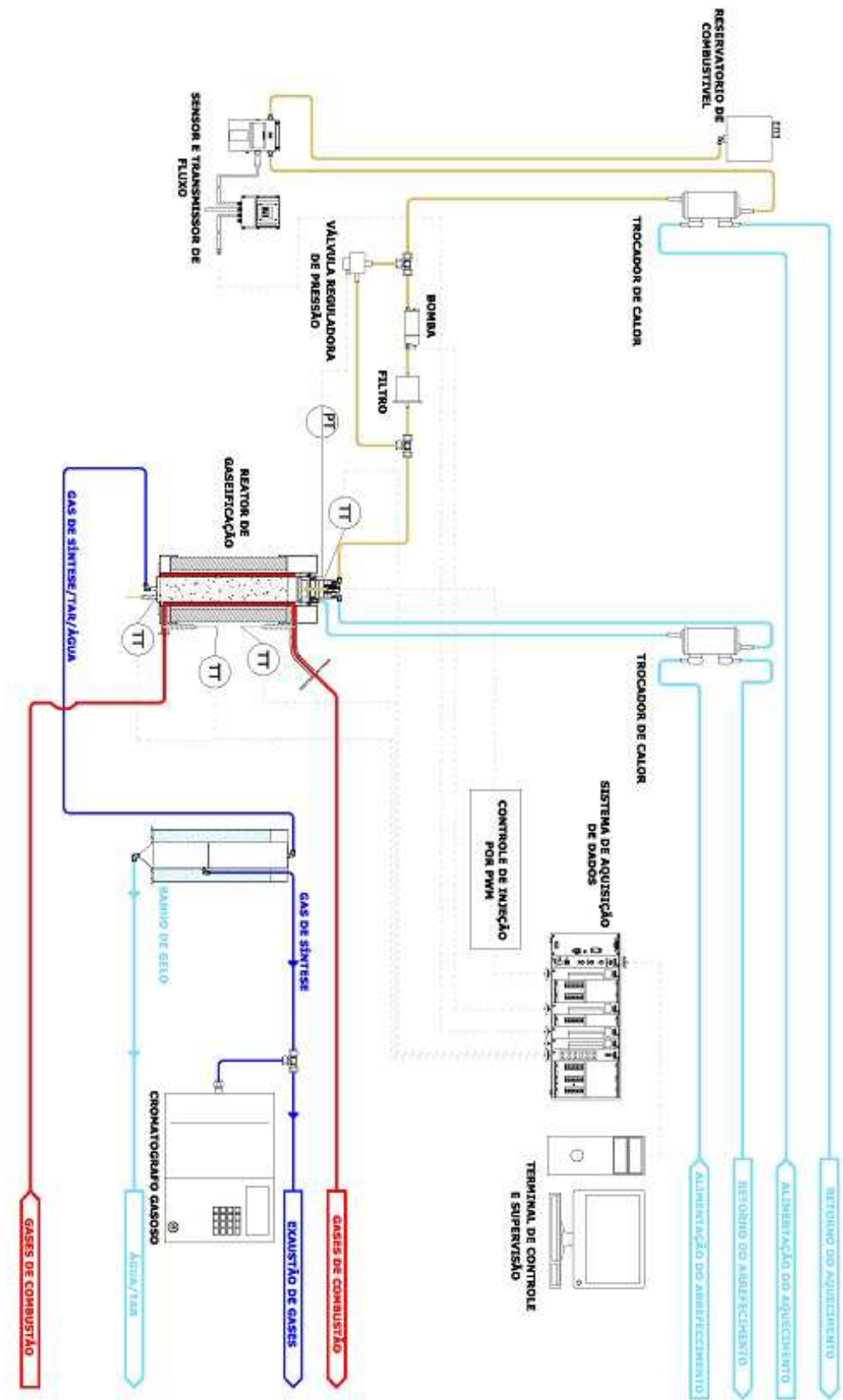
O sistema é composto de um reator, um condensador, uma bomba e um tanque de arrefecimento do bico injetor, uma bomba e um tanque de combustível, termopares, sensor de vazão e massa, um regulador de pressão, uma resistência elétrica e um exaustor.

O processo é iniciado com a injeção do glicerol a vapor no reator a uma temperatura pré-estabelecida, em seguida ocorre a reação de gaseificação e é obtido um composto de gás de síntese e “tar”, esse composto segue através de uma tubulação até o condensador para a retirada do “tar”. Logo após a separação, o gás de síntese segue por outra tubulação para ser analisado em cromatógrafo e o “tar” é recolhido na parte inferior do condensador para ser pesado. Os gases não coletados para análise em cromatógrafo são expulsos do ambiente experimental com o auxílio de um exaustor para evitar a intoxicação humana por hidrocarbonetos não queimados e pela acroleína.

Figura 4.5. Bancada Experimental



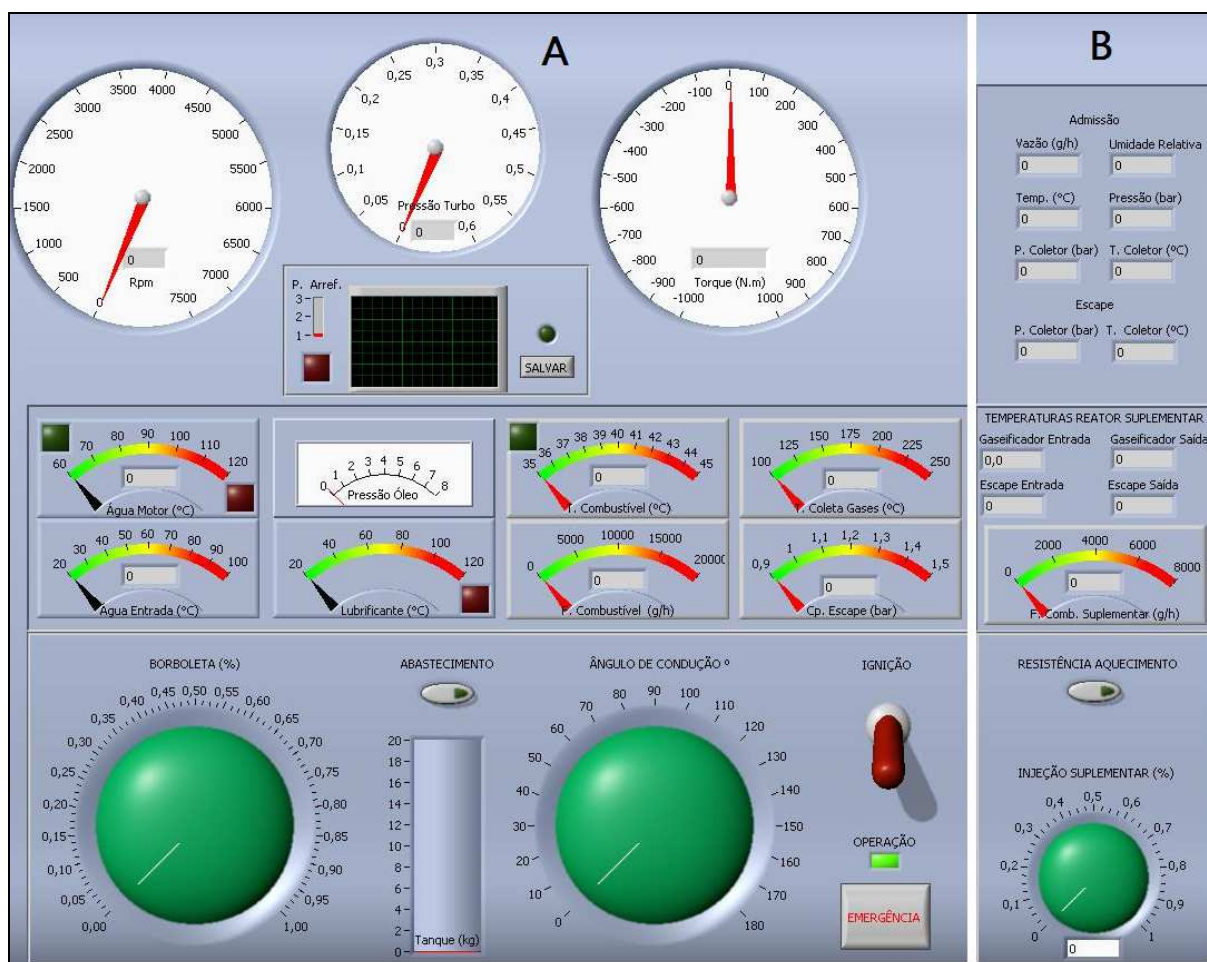
Figura 4.6. Diagrama da bancada experimental



4.2. Controle do Sistema

A interface computacional utilizada no projeto é apresentada na Figura 4.7 pelas seções A e B. A seção B da interface computacional corresponde ao controle/monitoramento do gaseificador. Deste modo, possibilitou-se a intervenção direta do operador em variáveis como a taxa de injeção de glicerol no reator e a potência elétrica enviada para a resistência de aquecimento. Foi possível também verificar na interface da seção B as temperaturas do reator, tanto de saída quanto de entrada, através dos termopares instalados. A seção A da Figura 4.7 corresponde aos controles e dados tradicionais da bancada dinamométrica já instalada anteriormente no laboratório, como: rotação, torque, temperaturas nos sistemas do motor, etc..

Figura 4.7. Tela do programa de controle e aquisição de dados



O controle e a instrumentação do sistema gaseificador/motor foram realizados utilizando-se a interface Labview, um sistema de aquisição de dados National SCXI e um controlador lógico programável (CLP) da marca Eaton. As atividades relacionadas à

instrumentação e controle compreenderam a extensão dos sistemas disponíveis no laboratório para a operação do reator de gaseificação.

A taxa de injeção de glicerol foi controlada pelo CLP variando-se o duty-cycle de uma saída PWM com período de 0,2 s. O controle da resistência elétrica de aquecimento do reator também empregou uma porta PWM do CLP, além de um relé de potência de estado sólido. O set-point destas duas variáveis operacionais foi fornecido ao CLP por duas portas analógicas do sistema National SCXI.

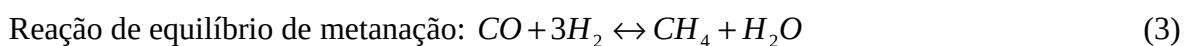
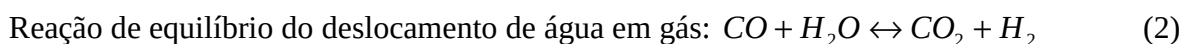
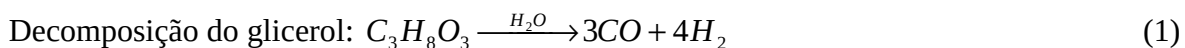
4.3. Cromatografia gasosa

Após a realização dos testes na bancada, os gás de síntese proveniente da gaseificação foi analisado em um cromatógrafo para a identificação de sua composição. Em seguida foi feita uma comparação desses valores práticos com os publicados na literatura para comprovar a operação do reator e validar o experimento.

Um cromatógrafo de alta precisão a gás VARIAN CP 3800 com coluna tipo CP-Sil 5 CB foi empregado na análise dos produtos da gaseificação. Este equipamento possui detector de ionização de chama (DIC) e detector de condutividade térmica (DCT), tendo sido operado com injetor automático modo split e Hélio como gás de arraste.

4.4. Mecanismo da reação e Energia consumida

A reação de gaseificação a vapor do glicerol pode ser modelada de acordo com as seguintes equações:



O cálculo da energia consumida para o processo de gaseificação em estudo foi baseado na Primeira Lei da Termodinâmica, que é a lei da conservação de energia e envolve

por definição o somatório da energia interna, potencial e cinética equivalente à diferença entre o calor e o trabalho. Essa definição está representada pela equação (5).

$$\boxed{\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q - W} \quad (5)$$

Onde: ΔU : variação da energia interna;

ΔE_C : variação da energia cinética;

ΔE_P : variação da energia potencial;

Q: calor trocado entre sistema e meio;

W: trabalho realizado entre sistema e meio.

A energia interna do sistema é determinada pela Equação (6).

$$\boxed{U = mu} \quad (6)$$

Onde: u: energia interna específica igual à diferença entre a entalpia específica e a pressão multiplicada pelo volume específico ($u = h - pv$);

m: massa.

Após considerar que o regime é permanente, que não existe energia cinética nem potencial, que não há realização de trabalho e a pressão de entrada é igual a da saída, a equação final aplicada ao volume de controle do reator é determinada pela Equação (7).

$$\boxed{\Sigma(\dot{m}h)_S - \Sigma(\dot{m}h)_E = \dot{Q}} \quad (7)$$

Onde: $\dot{m}$: fluxo de massa;

h_S : entalpia específica do que sai;

h_E : entalpia específica do que entra.

O cálculo da energia consumida no processo da gaseificação é dado pela Eq. (8). As massas variaram de acordo com a temperatura e porcentagem de glicerol na mistura,

obtidas da análise em cromatógrafo do gás de síntese. O desenvolvimento desta programação foi feito na plataforma EES (Engineering Equation Solver).

$$\dot{m}_{H_2O} h_{H_2O} + \dot{m}_{gli} h_{gli} + \dot{Q} \dot{m}_{gli} = \dot{m}_{vapor} h_{vapor} + \dot{m}_{CH_3OH} h_{CH_3OH} + \dot{m}_{CH_3COOH} h_{CH_3COOH} + \dots$$

$$\dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} + \dot{m}_{CO} h_{CO} + \dot{m}_{H_2} h_{H_2} + \dot{m}_{CH_4} h_{CH_4} + \dot{m}_{C_2H_4} h_{C_2H_4} + \dot{m}_C h_C \quad (8)$$

Onde: $\dot{m}_{H_2O}$ e $\dot{m}_{gli}$: fluxo de massa da água e do glicerol que entra no reator;

$\dot{Q}$: taxa de transferência de calor durante a reação de gaseificação;

h_{H_2O} e h_{gli} : entalpias da água e glicerol de entrada a 25°C;

$\dot{m}$: fluxos de massa correspondentes às concentrações obtidas da análise do gás de síntese;

h : entalpias de cada gás dos produtos na temperatura de trabalho.

A composição do material condensado incluída no cálculo da energia consumida envolve a parcela de metanol e ácido acético representadas e justificadas a seguir, mais a parcela do vapor.

Para determinar a entalpia do glicerol a 25°C, foi necessário seguir a reação de combustão da Eq. (9) e da Eq. (10).



$$M_{gli} PCI_{gli} = 3M_{CO_2} h_{CO_2} + 4M_{H_2O} h_{H_2O} - M_{gli} h_{gli} - 3,5M_{O_2} h_{O_2} \quad (10)$$

Onde: M: massa molar de cada molécula;

PCI_{gly} : poder calorífico inferior do glicerol igual a 19000 kJ/kg.

Para determinar a entalpia do ácido acético a 25°C, foi necessário seguir a reação de combustão da Eq. (11) e da Eq. (12).



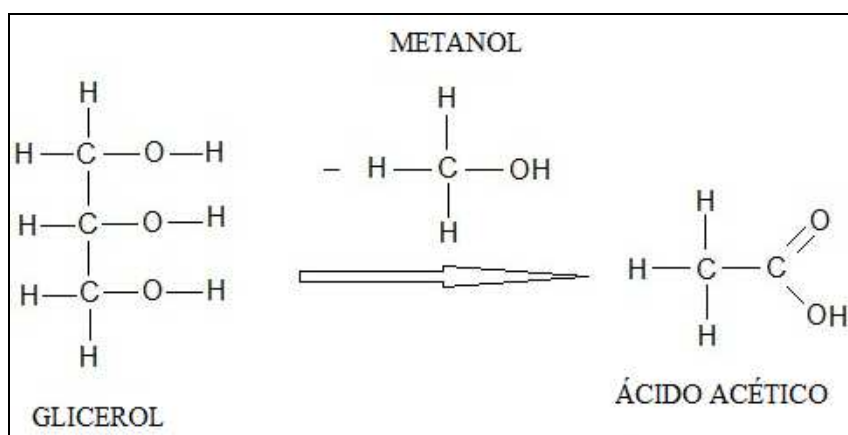
$$M_{CH_3COOH} PCI_{ác.acético} = M_{CO_2} h_{CO_2} + M_{CH_4} h_{CH_4} - M_{CH_3COOH} h_{CH_3COOH} \quad (12)$$

Onde: M: massa molar de cada molécula;

$PCI_{Ac.acético}$: poder calorífico inferior do ácido acético igual a 16700 kJ/kg.

Considerou-se que o material condensado no separador de líquido é constituído pela água injetada na entrada do reator e pelos hidrocarbonetos não queimados (*tar*). Para a composição do *tar*, estimou-se que um mol de glicerol se decompõe em um mol de metanol e um mol de ácido acético, como mostra a Figura 4.8. Tendo-se em vista que apenas cerca de 1% do material condensado é composto pelo *tar* nas misturas com mais de 10% de água, sendo esta aproximação razoável para fins de balanços termodinâmicos.

Figura 4.8. Representação molecular



4.5. Balanço energético

A equação do balanço energético foi formulada através da diferença entre o poder calorífico inferior do gás de síntese obtido como produto da reação menos a energia consumida para que a reação de gaseificação ocorra, esta equação está representada pela Eq. (13).

$$BE = PCI - CE \quad (13)$$

Onde: BE: balanço energético;

PCI: poder calorífico inferior dos produtos;

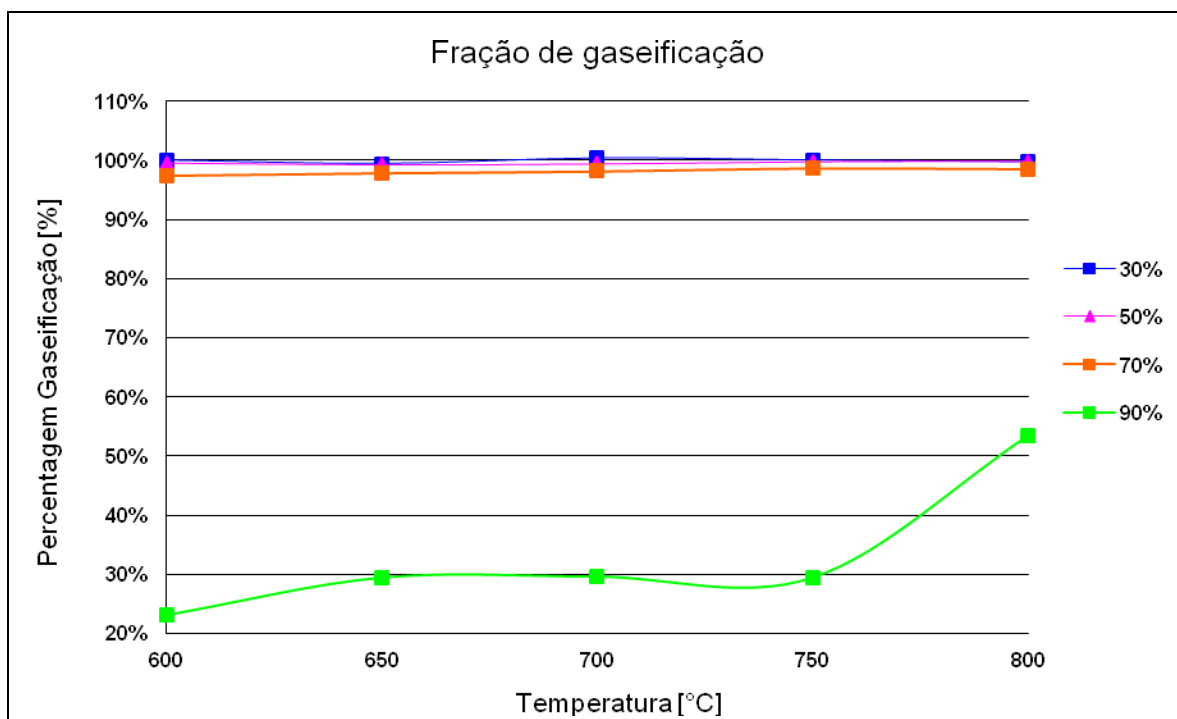
CE: consumo energético.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração de gaseificação em função da temperatura para cada mistura está presente no Gráfico (5.1). A taxa de conversão para as misturas de 30, 50 e 70% de glicerol mostram-se favoráveis e próximas ao valor máximo de conversão. Para o experimento com 90% de glicerol e temperaturas abaixo de 750°C é observada uma taxa de conversão inferior a 30%, indicando a baixa produção de gás de síntese. Verifica-se que a mistura de 90% não proporcionou resultados aceitáveis, pois cerca de 70% da quantidade de massa de glicerol injetada não é convertida em gás de síntese.

A determinação da fração de gaseificação baseia-se em uma relação entre a massa dos hidrocarbonetos não queimados e a massa do glicerol injetado. O material condensado é composto de água, injetada anteriormente com o glicerol para auxiliar no processo da gaseificação, mais os hidrocarbonetos não queimados coletados na saída do condensador. Supõe-se que a massa de água inserida no processo é a mesma da saída, já que o sistema em estudo é aberto e a água não participa de forma significativa na reação.

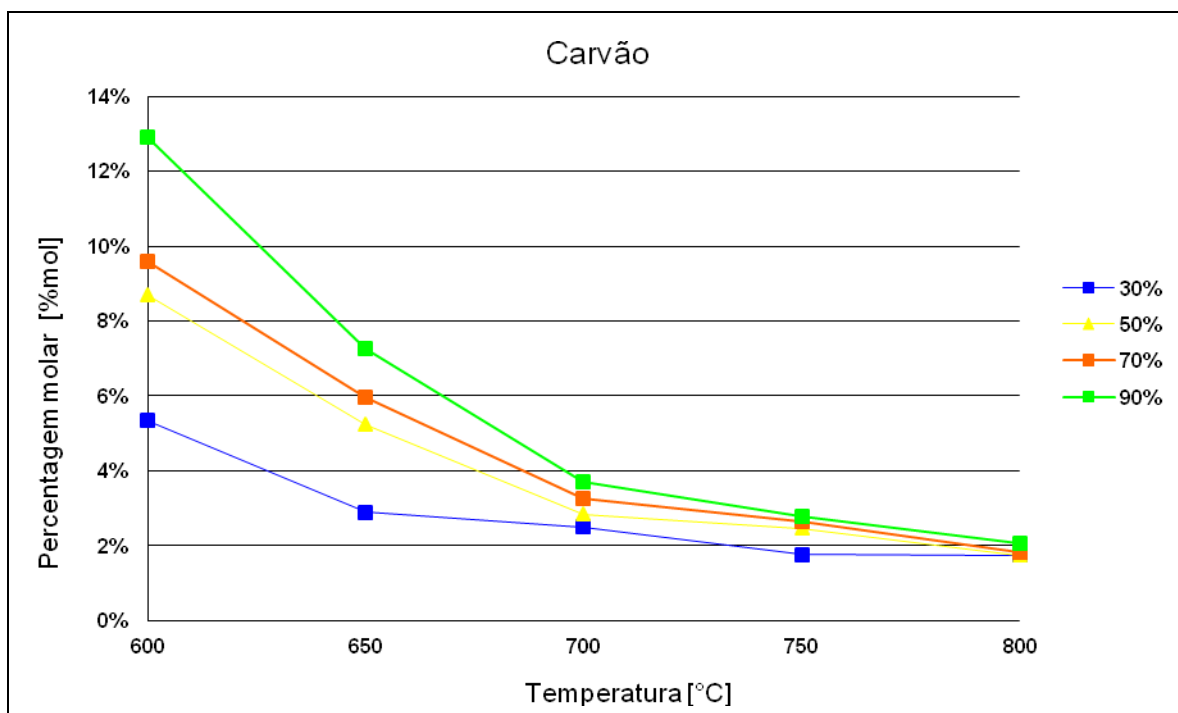
Gráfico 5.1. Fração de gaseificação dos reagentes



A formação de carbono sólido é favorecida a baixas temperaturas e para todas as misturas possui um comportamento semelhante, destacando-se a mistura com 90% de glicerol cuja formação fica em 13% para temperaturas próximas a 600°C. Essa fração de carbono cai rapidamente até a temperatura de 700°C, a partir desta todas as misturas parecem ter o mesmo comportamento com variação de aproximadamente 1%. Essa pequena variação pode ser considerada significativa quando se observa a mistura com 90% de glicerol, a qual existe um decaimento de formação de carbono sólido em 50% para o intervalo de temperatura entre 700 e 800°C, essa constatação pode ser observada no Gráfico (5.2).

É importante ressaltar que a formação de carbono sólido prejudica o sistema, já que há o entupimento nas tubulações e também a sua associação com o material do leito, interferindo na área de contato disponível para a realização da reação de gaseificação. Pode-se considerar que o processo terá uma menor eficiência quando essa formação de carbono é elevada.

Gráfico 5.2. Quantidade de carbono sólido formada



Para determinar a importância energética dos gases obtidos no processo de gaseificação, a Tab. (5.1) traz o poder calorífico de cada gás encontrado no experimento e o de combustíveis líquidos como a gasolina, o etanol e o óleo diesel.

Tabela 5.1. Poder Calorífico Inferior

Combustível	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
Diesel	45
Gasolina	47
Etanol	26
Hidrogênio (H ₂)	120
Metano (CH ₄)	50
Monóxido de carbono (CO)	10
Etileno (C ₂ H ₄)	47

A produção de hidrogênio no processo de gaseificação é interessante devido o hidrogênio ser um gás de alto poder energético, tendo uma energia liberada durante o seu processo de combustão de aproximadamente 2,5 vezes a de um hidrocarboneto, como a gasolina, por exemplo. Assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de hidrogênio necessária é aproximadamente a terça parte da massa de um hidrocarboneto (DOS SANTOS, 2005).

Como citado anteriormente, o hidrogênio é o gás com maior poder energético obtido em um experimento de gaseificação do glicerol, mas também é possível ressaltar que o poder energético do metano e o do etileno tem valor muito próximo ou igual ao da gasolina, comprovando a sua parcela de participação no poder energético total dos gases. Já o monóxido de carbono é o gás com menor poder energético, quando comparado com os combustíveis listados.

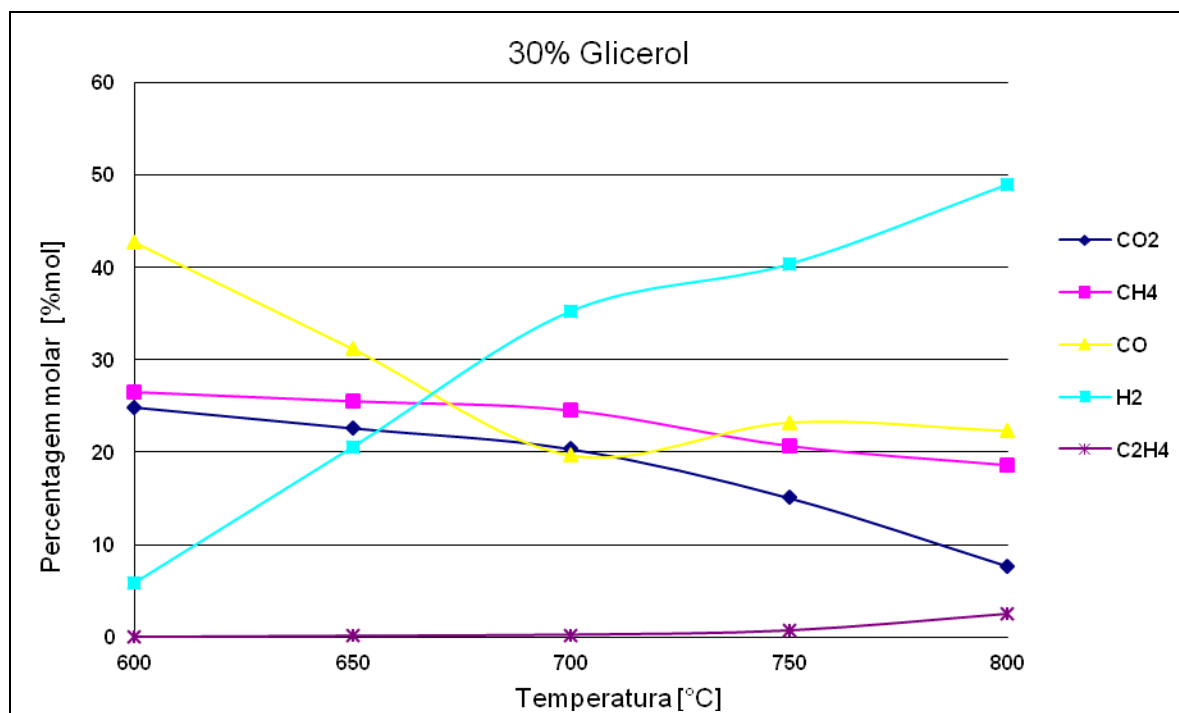
Os resultados da gaseificação encontrados no presente estudo podem ser comparados com os dados relacionados da Tab. (5.2) retirados da literatura de diferentes autores a uma determinada temperatura e pressão. As proporções de água e glicerol são descritas de acordo com o melhor aproveitamento de cada pesquisa e os valores de H₂, CO, CH₄ e CO₂ são referidos à porcentagem molar dos produtos.

Tabela 5.2 - Porcentagem em mol dos produtos da gaseificação do glicerol

Autor	Temperatura/ pressão/vazão	Composição em massa (%)		Hidrogênio (H ₂) - %mol	Monóxido de Carbono (CO) - %mol	Metano (CH ₄) - %mol	Dióxido de carbono (CO ₂) - %mol
		H ₂ O	Glicerol				
Vallaiyappan <i>et al.</i> (2007)	800 °C / 30 ml/min	0	100	47,7	43,6	4,7	-
G. W. Huber (2003)	538 K / 51,4 bar	50	50	62	-	7	31
Dave e Plant (2011)	700 °C / 0,5 ml/min	80	20	60,6	33,1	6,3	-
Yoon <i>et al.</i> (2010)	900 °C	0	100	42	34	11	13
Guo <i>et al.</i> (2012)	600°C / 25MPa	50	50	68	CO/CO ₂ =20	-	-
Xu <i>et al.</i> (2009)	380 a 500°C / 25 MPa	99	1	60	-	-	-
Salvadó <i>et al.</i> (2010)	510°C / 350 bar	95	5	58	40	2	-

O Gráfico (5.3) apresenta a variação da fração molar do gás de síntese para a proporção de 30% de glicerol em massa na mistura em função da temperatura. É perceptível que com o aumento da temperatura a formação de H₂ é favorecida, em contrapartida as de CO₂ e de CH₄ decaem com o aumento da temperatura. Concentrações de H₂ cima de 40% podem ser alcançadas em temperaturas superiores a 750°C.

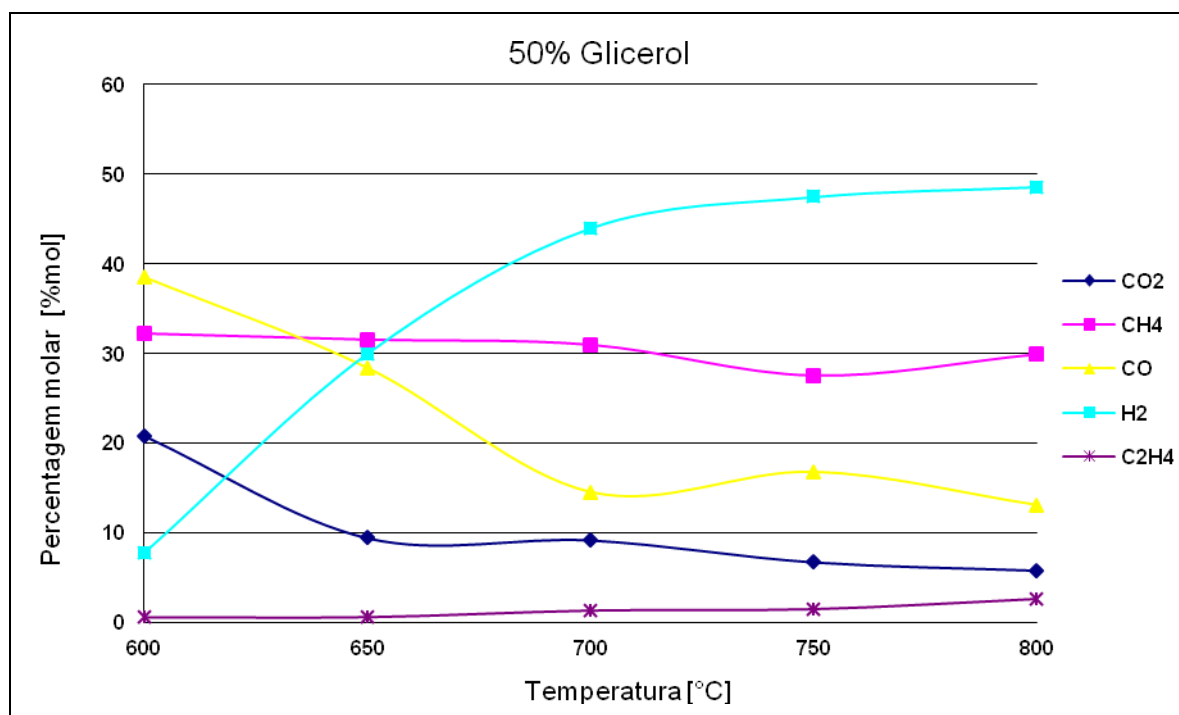
Gráfico 5.3. Gaseificação com 30% glicerol em massa



Apesar de o etileno ser um gás com poder calorífico próximo ao da gasolina, a fração molar produzida durante o processo de gaseificação do glicerol é muito pequena, quando comparada com a fração dos demais. Então, de acordo com os gráficos das misturas de glicerol e água em estudo, a fração molar do etileno vai influenciar pouco no somatório do poder energético total dos gases formados, já que a sua parcela fica sempre abaixo de 8% dos produtos.

Para a composição de 50% de glicerol e água representada pelo Gráfico (5.4), é possível perceber um comportamento de assíntota quando observada a fração molar do H_2 , porém a faixa de trabalho para a conversão de 40% de hidrogênio nos produtos chega em temperaturas inferiores quando comparado com a mistura de 30% de glicerol. O comportamento do metano ficou mais estável em relação ao Gráfico (5.3) sendo equivalente a uma variação de 28 a 32% da fração molar dos produtos. É possível indicar que na temperatura de 750°C a energia obtida dos produtos da gaseificação é maior do que para a mistura de 30% de glicerol, já que o somatório do poder de combustão do hidrogênio e do metano aumenta. O metano é também considerado um gás com alto poder enegético, tendo o poder calorífico inferior próximo ao da gasolina.

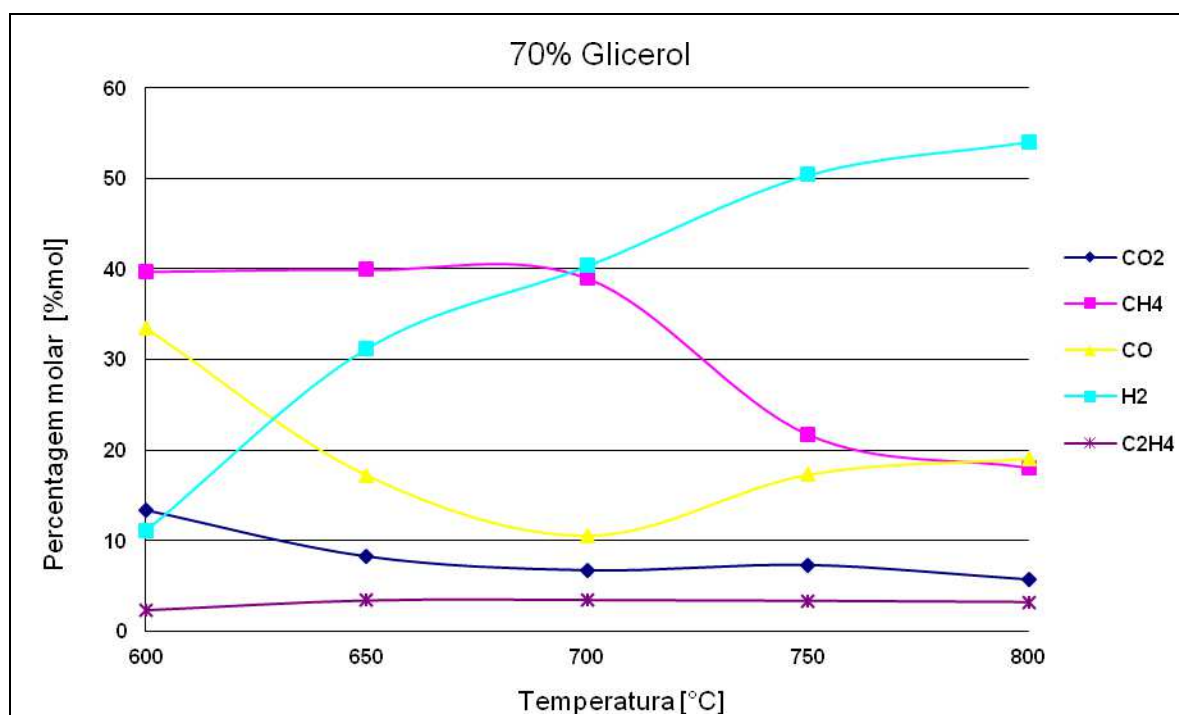
Gráfico 5.4. Gaseificação com 50% glicerol em massa



No Gráfico (5.5) em temperaturas próximas a 600 °C obtêm-se concentrações de metano em 40% do gás de síntese para misturas com 70% de glicerol. Esta conversão é importante, pois demonstra a possibilidade de se produzir um gás de síntese de alto valor energético devido à presença de metano, mesmo ao se operar o reator em temperaturas mais baixas. Este combustível tem alta estabilidade termodinâmica e pode emitir uma energia de aproximadamente 50 MJ/kg de combustível queimado. Assim como o hidrogênio, o metano é considerado um combustível renovável e menos agressivo ao ambiente, da sua combustão completa são gerados água e dióxido de carbono (CO_2). Esse gás pode ser obtido de fontes variadas, desde uma decomposição de resíduos orgânicos até fontes naturais.

Já a formação de hidrogênio ultrapassa a faixa de 50% da fração molar dos produtos para temperaturas acima de 750°C. A relevância deste resultado é justificada por estar na faixa de eficiência da gaseificação próxima a 100% e com melhor faixa de conversão para o hidrogênio.

Gráfico 5.5. Gaseificação com 70% glicerol em massa

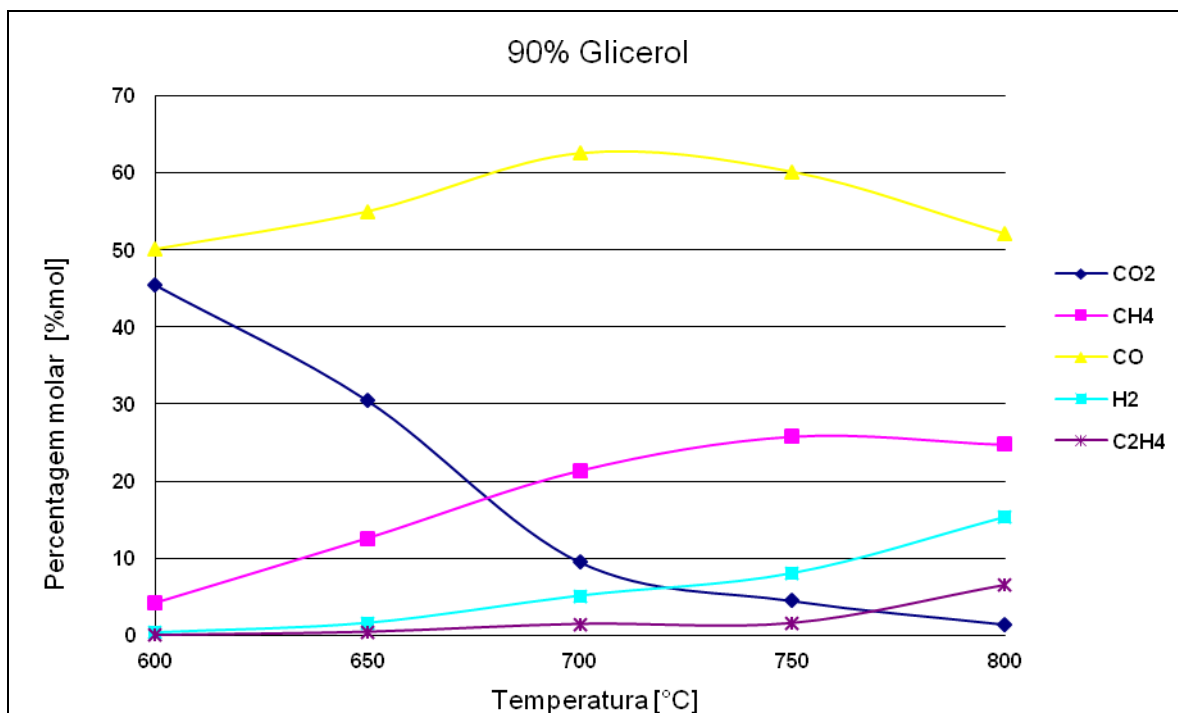


É possível perceber uma perda no balanço de átomos de carbono quando são comparados os Gráficos (5.3), (5.4) e (5.5). Porém, deve-se considerar que na composição do *tar* há uma parcela de hidrocarbonetos não queimados, que ao serem somados com o gás de síntese completa-se o balanço.

O Gráfico (5.6) representa a proporção de 90% de glicerol em função da temperatura. É possível perceber a produção acima de 50% de CO, um gás de baixo poder calorífico (10 MJ/kg). Já a produção de H₂ e CH₄ é bem inferior às outras misturas, a fração molar do H₂, por exemplo, chega a no máximo 15% dos produtos. A fração do CO₂ também é destaque neste experimento, pois chega a valores acima de 40% dos produtos para temperaturas próximas a 600°C.

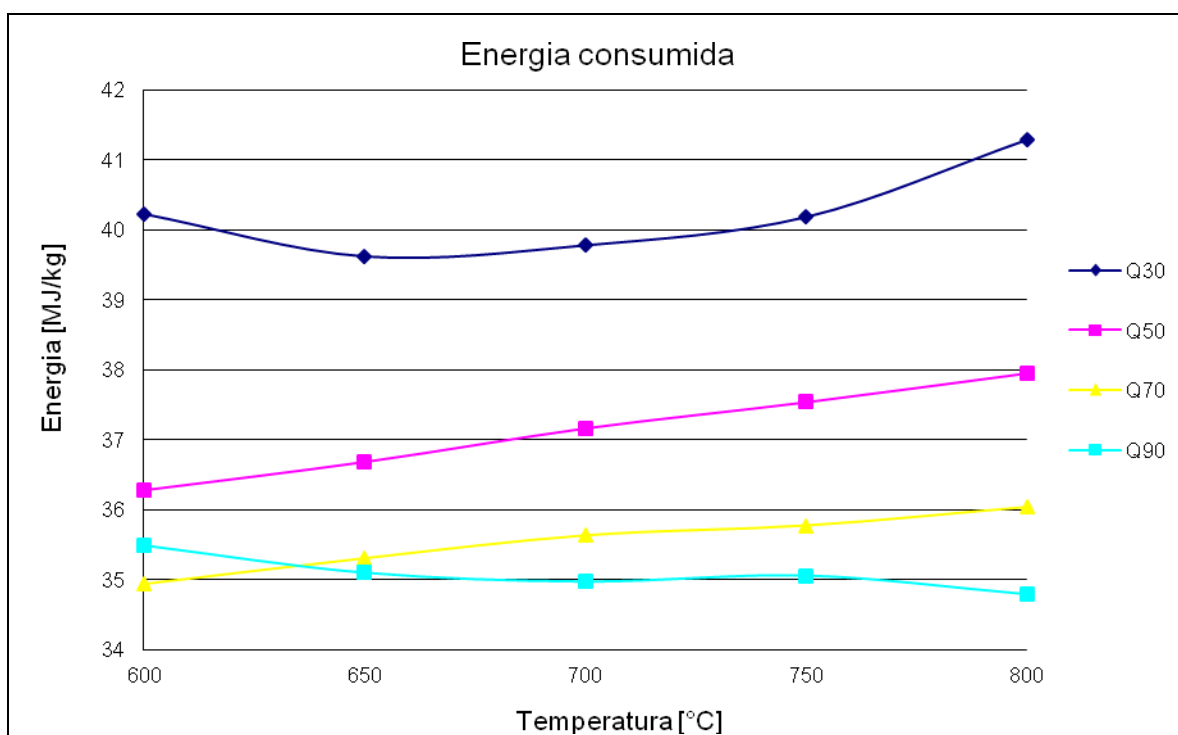
O monóxido de carbono formado pode ser utilizado para a produção de hidrogênio, já que é considerado um agente redutor de oxigênio de outros compostos industriais. Quando esse é combinado com a água retira a parcela de oxigênio para liberar o hidrogênio e formar o dióxido de carbono. Para isto, deve-se acoplar um reator auxiliar de troca água-gás na saída do gaseificador. O monóxido de carbono também pode ser aplicado na síntese de várias substâncias orgânicas, como ácido acético, plástico, metanol, entre outros.

Gráfico 5.6. Gaseificação com 90% glicerol em massa



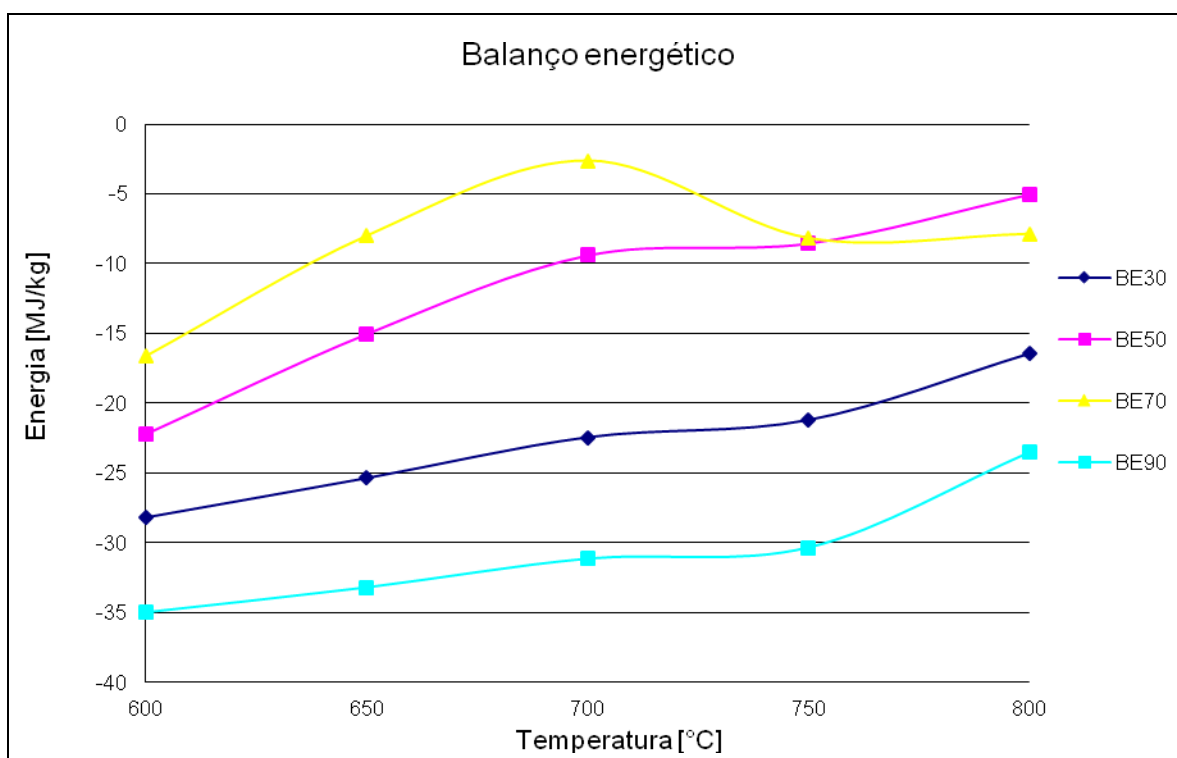
O Gráfico (5.7) representa a energia necessária para que o processo de gaseificação ocorra em função da temperatura e da proporção de glicerol e água na mistura. É possível observar que para a mistura com 90% de glicerol (Q90) essa energia fica próxima de 35 MJ/kg de glicerol para diferentes temperaturas. Este valor pode ser comprovado devido à menor predominância de água em sua composição, pois há a necessidade de muita energia para converter a água em vapor. Então, um aumento na concentração de água na mistura tem um custo energético acentuado e para a proporção de 30% de glicerol em massa (Q30) esse valor fica acima de 40MJ/kg de glicerol queimado para temperaturas superiores a 750°C. A mistura com 70% de glicerol tem um comportamento aceitável apesar de não ser a mistura com menor gasto energético, pois devido às análises feitas anteriormente em relação à eficiência e à conversão de hidrogênio e metano nos produtos, mostra ser a melhor opção do experimento com uma energia consumida abaixo de 36MJ/kg de glicerol queimado.

Gráfico 5.7. Energia consumida



O Gráfico (5.8) apresenta o balanço energético para o experimento de gaseificação do glicerol. Nota-se que o balanço energético é sempre negativo, o que indica que a energia consumida durante a gaseificação do glicerol é sempre maior que a energia produzida pelo gás de síntese obtido. Mas isto não quer dizer que o projeto é totalmente inviável, mas sim comprovar que a energia cedida durante a operação do reator deve ser efetuado aproveitando-se gases de escape ou outro rejeito energético. O balanço energético para o experimento com 90% de glicerol (BE90) torna-se o mais desfavorável devido ao baixo rendimento do processo, tendo como conversão uma má qualidade dos gases produzidos, consequentemente, o poder calorífico dos gases vai ser baixo. O experimento com melhor balanço energético é o da mistura com 70% de glicerol (BE70) para temperaturas entre 650 e 750°C. Quando a temperatura aumenta, a mistura com 50% de glicerol (BE50) vai ter um balanço energético menor, chegando a uma perda de 5 MJ/kg a 800°C.

Gráfico 5.8. Balanço energético



6. CONCLUSÃO

A instrumentação do reator favoreceu o controle do sistema com precisão em relação à temperatura, vazão e pressão. Verificou-se que a gaseificação do glicerol em um leito fixo, não catalítico e de fluxo contínuo proporciona resultados similares aos da literatura.

Conclui-se que a produção de hidrogênio é favorecida quando há um aumento da temperatura para proporções de glicerol e água ideais para a gaseificação, ou seja, proporções com até 70% de glicerol cuja fração gaseificada do combustível injetado é próxima a 100% e a formação de carbono sólido fica abaixo de 10% dos produtos.

Para a maior produção de hidrogênio e um menor consumo energético, destaca-se o experimento com composição de 70% de glicerol em massa e temperaturas superiores a 750°C, com resultados de conversões acima de 50% para o hidrogênio e um gasto energético por volta de 36 MJ/Kg. Além desse menor consumo energético, verifica-se que o balanço energético é mais favorável, com perdas menores a 10 MJ/kg para temperaturas superiores a 650°C. O desempenho do gaseificador foi afetado pelo aumento da carga de glicerol a 90% e resultou em uma má qualidade de gás de síntese produzido.

Como a energia necessária por meio da resistência elétrica para executar um processo de gaseificação é maior que a energia total dos gases formados para cada proporção de glicerol e água, o processo possui um balanço energético desfavorável, porém como solução para este problema é sugerido o reaproveitamento de gases de escape de um motor ou turbina a gás.

A sequência da queima desses gases no motor de combustão interna a diesel pode favorecer o sistema e dar continuidade ao processo sem haver necessidade de ativação da resistência elétrica e/ou adicionar óleo diesel no motor para manter a temperatura constante. Para um balanço energético ainda mais favorável, sugere-se aquecer o reator com o aproveitamento de gases quentes não utilizados por qualquer outro tipo de sistema, como gases de escape por exemplo. Para isto, o reator construído é encamisado e composto por chicanas que servem para a circulação de gases aquecidos.

O experimento é programado para acontecer nas temperaturas e proporção de água + glicerina determinadas. O gás de síntese obtido na saída do gaseificador deve conter em sua composição o CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O e mais uma pequena quantidade de Cs (carbono sólido - carvão), além da composição do material condensado.

REFERÊNCIAS

ABAD, S., TUROM, X., 2012. **Valorization of biodiesel derived glycerol as a carbon source to obtain added-value metabolites:** Focus on polyunsaturated fatty acids. *Biotechnology Advances* 30, 733–741.

AIMARETTI, N., INTILÁNGELO, L., CLEMENTEZ, A., ANSALDI, J., YORI, J. C., 2008. **Aprovechamiento de la glicerina durante la producción de biodiesel.** *INVENIO* 11, 137-144.

AMARAL, P., F., F., FERREIRA, T., F., FONTES, G., C., COELHO, M., A., Z., 2009. **Glycerol valorization:** New biotechnological routes. *Food and bioproducts processing* 87, 179–186.

ATABANI, A., E., SILITONGA, A., S., BADRUDDIN, I., A., T., MAHLIA, M., I., MASJUKI, H., H., MEKHILEF, S., 2012. **A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2070– 2093.

ATONG, D., PECHYEN, C., AHT-ONG, D., SRICHAROENCHAUKUL, V., 2011. **Synthetic olivine supported nickel catalysts for gasification of glycerol.** *Applied Clay Science* 53, 244–253.

AYOUB, M., ABDULLAH, A., Z., 2012. **Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2671– 2686.

CÉSAR, A., DA S., BATALHA, M., O., 2010. **Biodiesel in Brazil:** History and relevant policies. *African Journal of Agricultural Research* Vol. 5(11), 1147-1153.

DAVE, C., D., PLANT, K., K., 2011. **Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst.** Renewable Energy 36, 3195-3202.

DA SILVA, G., P., MACK, M., CONTIERO, J., 2009. **Glycerol:** A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. Biotechnology Advances 27, 30–39.

DEMIRBAS, A., 2009. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** Energy Conversion and Management 50, 14–34.

DE SOUZA, A., C., C., SILVEIRA, J., L., 2011. **Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks:** The case of Brazil. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, 1835–1850.

DOS SANTOS, F., M., S., M., DOS SANTOS, F., A., C., M., 2005. **O combustível hidrogênio.** Millenium - Revista do Instituto Superior Politécnico de Viseu (ISPV), n.º 31. Educação, ciência e tecnologia, 252 – 270.

DUQUE, J., A., P., ALZATE, C., A., C., 2010. **Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en La producción de biodiésel.** Ing. Univ. Bogotá (Colômbia) 14, 9-27.

FERNÁNDEZ, Y., ARENILLAS, A., DÍES, M., A., PIS, J., J., MENÉNDEZ, J., A., 2009. **Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 84, 145–150.

FERNÁNDEZ, Y., ARENILLAS, A., DÍES, M., A., PIS, J., J., MENÉNDEZ, J., A., 2010. **Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88, 155–159.

GARCEZ, C., A., G., VIANNA, J., N., S., 2009. **Brazilian Biodiesel Policy:** Social and environmental considerations of sustainability. Energy 34, 645–654.

GENG, Z., ZHANG, M., YU, Y., 2012. **Theoretical investigation on pyrolysis mechanism of glycerol**. Fuel 93, 92–98.

GUO, S., GUO, L., CAO, C., YIN, J., LU, Y., ZANG, X., 2012. **Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor**.

International Journal of hydrogen energy 37, 5559-5568.

GUPTA, M., KUMAR, N., 2012. **Scope and opportunities of using glycerol as an energy source**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 4551–4556.

HUBER, G., W., SHABAKER, J., W., DUMESIC, J., A., 2003. **Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons**. Science 300, 2075.

KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J., 2005. ***The Biodiesel Handbook***. AOCS Press: Champaign, Illinois, caps. 2 e 4.

LEONETI, A., B., LEONETI, V., A., de Oliveira, S., V., W., B., 2012. **Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol**. Renewable Energy 45, 138-145.

MAY, A., SALVADÓ, J., TORRAS, C., MONTANÉ, D., 2010. **Catalytic gasification of glycerol in supercritical water**. Chemical Engineering Journal 160, 751–759.

MEDEIROS, M., A., LEITE, C., M., M., LAGO, R., M., 2012. **Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant**. Chemical Engineering Journal 180, 364– 369.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. Lançado na Agência Nacional de Petróleo, Rio de Janeiro. Acessado em Novembro de 2011.

<http://homolog-w.mma.gov.br/index.php?ido=ascom.noticiaMMA&codigo=5680>.

MOTA, J., A., 2009. **Revista Química e Derivados**. Professor Dr. do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ). Edição nº 487 - Julho de 2009. Página 8.

MOTA, C., J., A., DA SILVA, C., X., A., GONÇALVES, V., L., C., 2009. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648.

MOTA, C., J., A., PESTANA, C., F., M., 2011. **Co-produtos da Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, Vol. 3, No XX, ISSN 1984-6835.

NOGUEIRA, L., A., H., 2011. **Does biodiesel make sense?**. Energy 36, 3659-3666.

NOLETO, M., G., PIRES, A., A., C., GURGEL, C., A., V., ÁVILA, R., P., MENDONÇA, R., M., de L., M., 2008. **Utilização de combustíveis renováveis e suas combinações: uma abordagem técnica e ambiental**. Artigo publicado no Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.

PADULA, A., D., SANTOS, M., S., FERREIRA, L., BORENSTEIN, D., 2012. **The emergence of the biodiesel industry in Brazil**: Current figures and future prospects. Energy Policy 44, 395–405.

PERES, A., P., G., DE LIMA, D., R., SILVA, N., de L., MACIEL, M., R., W., 2010. **Syngas production and optimization from glycerol Pyrolysis**. Chemical Engineering Transactions, Vol. 20, ISSN 1974-9791.

POULTON, M., L., 1994. **Alternative fuels for road vehicles**. Ashurst, Southampton (UK): Computational Mechanics Publications, Ashurst Lodge.

POUSA, G., P., A., G., SANTOS, A., L., F., SUAREZ, P., A., Z., 2007. **History and policy of biodiesel in Brazil**. Energy Policy 35, 5393–5398.

SANTOS, A., MATAI, P., H., L., 2008. **Aspectos técnicos e ambientais relativos ao uso de biodiesel em motores de combustão**. Artigo publicado na Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente.

SARMA, S., J., BRAR, S., K., SYDNEY, E., B., LE BIHAN, Y., BUELNA, G., SOCCOL, C., R., 2012. **Microbial hydrogen production by bioconversion of crude glycerol: A review**. International Journal of hydrogen energy 37, 6473-6490.

SKOULOU, V., K., MANARA, P., ZABANIOUTOU, A., A., 2012. **H₂ enriched fuels from co-pyrolysis of crude glycerol with biomass**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 97, 198–204.

STEIN, Y., S., ANTAL Jr., M., J., JONES Jr., M., 1983. **A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 4, 283-296.

SUN, H., SONG, B., JANG, Y., KIM, S., LI, H., CHANG, J., 2007. **The characteristics of steam gasification of biomass and waste filter carbon**. Korean J. Chem. Eng., 24(2), 341-346.

VALLIYAPPAN, T., BAKHSHI, N., N., DALAI, A., K., 2007. **Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas**. Science Direct. Bioresource Technology, 99, 4476–4483.

VOLL, F., A., P., ROSSI, C., C., R., S., SILVA, C., GUIRARDELLO, R., SOUZA, R., O., M., A., CABRAL, V., F., CARDOZO FILHO, L., 2009. **Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose**. International journal of hydrogen energy 34, 9737-9744.

WEI, L., PORDESIMO, L., O., HARYANTO, A., WOOTEN, J., 2011. **Co-gasification of hardwood chips and crude glycerol in a pilot scale downdraft gasifier**. Bioresource Technology 102, 6266–6272.

XAVIER, D., VALENÇA, M. B., PASCOAL, E., MEDEIROS, N., LUCENA, S., 2007. **Nova aplicação da glicerina a partir do biodiesel: processo de gaseificação.** Segundo Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel.

XU, D., WANG, S., HU, X., CHEN, C., ZHANG, Q., GONG, Y., 2009. **Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water.** International Journal of hydrogen energy 34, 5357-5364.

YOON, S., J., CHOI, Y., SON, Y., LEE, S., LEE, J., 2010. **Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas.** Elsevier - Bioresource Technology, 101, 1227–1232.