



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

IGOR TELES FERNANDES

**REFORMA A VAPOR DE GLICEROL REFINADO EM UM REATOR DE
RECUPERAÇÃO DE CALOR DE LEITO FIXO: ANÁLISE DE EXERGIA**

FORTALEZA

2018

IGOR TELES FERNANDES

REFORMA A VAPOR DE GLICEROL REFINADO EM UM REATOR DE RECUPERAÇÃO
DE CALOR DE LEITO FIXO: ANÁLISE DE EXERGIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Prof. Dr. André Valente Bueno

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F399r Fernandes, Igor Teles.
Reforma a vapor de glicerol refinado em um reator de recuperação de calor de leito fixo: análise de exergia / Igor Teles Fernandes. – 2018.
52 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. André Valente Bueno.
1. Reforma a vapor. 2. Glicerol. 3. Gás de síntese. 4. Exergia. I. Título.

CDD 620.1

IGOR TELES FERNANDES

REFORMA A VAPOR DE GLICEROL REFINADO EM UM REATOR DE RECUPERAÇÃO
DE CALOR DE LEITO FIXO: ANÁLISE DE EXERGIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Me. Felipe Pinheiro Falcão Dias (Externo)
Centro Universitário Unifanor Wyden (UniFanor)

A Deus.

Aos meus pais José Maria e Lourdizete, à minha
irmã Lara, e aos meus avós Manoel e Maria do
Carmo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. André Valente Bueno pela excelente orientação durante a elaboração deste trabalho e nos meus anos de bolsista do Laboratório de Motores de Combustão Interna.

Ao Doutorando em Engenharia Elétrica, Ednardo Moreira Rodrigues, e seu assistente, Alan Batista de Oliveira, aluno de graduação em Engenharia Elétrica, pela adequação do *template* utilizado neste trabalho, para que o mesmo ficasse de acordo com as normas da biblioteca da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ao Prof. Me. Felipe Pinheiro Falcão Dias por ter me apresentado o tema deste trabalho e pela disposição de participar da banca examinadora

Ao Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e à Profa. Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios pela disposição de participar da banca examinadora.

Aos meus colegas do Laboratório de Motores de Combustão Interna pelas amizades construídas e pela valiosa troca de conhecimento nos anos de laboratório e durante a elaboração deste trabalho.

A todos os meus amigos da graduação pelas inestimáveis amizades que construí durante o curso, as quais levarei comigo por toda a vida.

À minha namorada Lianne pela paciência, incentivo e companheirismo dedicados a mim.

A toda minha família, especialmente aos meus pais José Maria e Lourdezete, à minha irmã Lara e aos meus avós Manoel e Maria do Carmo, por todo o apoio e incentivo desde minha educação primária ao ensino superior.

“A ciência é, portanto, uma perversão de si mesma, a menos que tenha como fim último melhorar a humanidade.”

(Nikola Tesla)

RESUMO

No presente trabalho, foi realizada a análise de exergia do processo de reforma a vapor de glicerol refinado, efetuado em um reator de leito fixo, que recuperou o calor dos gases de escape de um motor diesel. Utilizando os dados experimentais da reforma, obtidos variando a concentração mássica de glicerol nos reagentes de 10 a 90% e a temperatura de saída do reator de 600 a 800 °C, foi possível investigar e quantificar a influência desses parâmetros sobre as imperfeições termodinâmicas inerentes ao processo. O processo atingiu sua máxima eficiência exergética (69,5%) ao injetar 70% em massa de glicerol nos reagentes com 600 °C na saída do reator. Esse regime produziu um gás de síntese com poder calorífico inferior de 16,7 MJ/kg. Todavia, o mais recomendável para aplicação em larga escala é manter essa concentração de glicerol e aumentar a temperatura para 700 °C, visto que, sob essas condições, foi produzido um gás de síntese com aproximadamente o dobro do PCI (32,7 MJ/kg), com redução da eficiência exergética de apenas 4%. Foi constatado também que, para os regimes com concentração de glicerol de até 70% em massa, as perdas de exergia por formação de subprodutos indesejados foram insignificantes quando comparadas às perdas devido às irreversibilidades no reator, demonstrando que o reator possui considerável potencial de otimização. Notou-se ainda que as irreversibilidades se acentuam com o aumento da concentração de água nos reagentes. Regimes com injeção de 90% em massa de glicerol se mostraram impraticáveis em virtude das altas perdas exergéticas pela formação de hidrocarbonetos residuais e pela limitação da temperatura de trabalho de um reator de recuperação de calor. Os resultados deste trabalho indicam que o processo estudado, sob parametrização correta, possui potencial de aplicação industrial em larga escala comparável aos processos similares encontrados na literatura.

Palavras-chave: Reforma a vapor. Glicerol. Gás de síntese. Exergia.

ABSTRACT

In the present work the exergy analysis of the refined glycerol steam reforming process was performed. The process was carried out in a fixed bed reactor, which recovered the heat from the exhaust gases of a diesel engine. Using the reforming experimental data, which were obtained by varying the glycerol mass concentration in the reactants from 10 to 90% and the outlet reactor temperature from 600 to 800 °C, the influence of these parameters over the thermodynamic imperfections inherent to the process could be investigated and quantified. The process achieved its maximum exergetic efficiency (69,5%) by injecting 70%wt of glycerol in the reactants with an outlet reactor temperature of 600 °C. This regime produced a synthesis gas with lower heat value of 16,7 MJ/kg. However, it is recommended for large scale application to maintain this glycerol concentration and increase the temperature to 700 °C, because, under these conditions, the reforming produced a synthesis gas with approximately twice the lower heat value (32,7 MJ/kg), with reduction of the exergetic efficiency of only 4%. It was noted as well that, for regimes with glycerol mass concentration up to 70%, the exergy losses through formation of undesired by-products were insignificant when compared to the losses due to the irreversibilities in the reactor, demonstrating that the reactor has a considerable potential for optimization. It was also observed that the irreversibilities are enhanced by increasing the water concentration in the reactants. Regimes with injection of 90%wt of glycerol turned up to be impractical by virtue of the high exergy losses due to the formation of tar and to the restrictions of the operational temperature of a heat recovery reactor. The results of this work indicate that the studied process, when correctly parameterized, has potential of industrial application comparable to other similar processes found in the literature.

Keywords: Steam reforming. Glycerol. Synthesis gas. Exergy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação de um triglicerídio	19
Figura 2 – Proporção das aplicações industriais de glicerol	21
Figura 3 – Patentes relacionadas a aplicações de glicerol registradas entre 2002 e 2015	21
Figura 4 – Campos de aplicação do gás hidrogênio	24
Figura 5 – Esquematização básica da reforma a vapor do glicerol.	25
Figura 6 – Exemplo de diagrama de Sankey com fluxos exergéticos para um processo qualquer	29
Figura 7 – Projeto tridimensional dos equipamentos.	32
Figura 8 – Representação simplificada da configuração experimental	34
Figura 9 – Foto do sistema de controle e aquisição de dados	35
Figura 10 – Poder calorífico inferior do gás de síntese produzido em cada regime	37
Figura 11 – Diagrama dos volumes de controle com os fluxos exergéticos	41
Figura 12 – Eficiência exergética do reator em função da temperatura de saída do reator	43
Figura 13 – Eficiência exergética global em função da temperatura de saída do reator	43
Figura 14 – Percentual global da exergia de entrada perdido pela ocorrência de irreversibilidades	45
Figura 15 – Percentual global da exergia de entrada perdido pela formação de carbono fixo	46
Figura 16 – Percentual global da exergia de entrada perdido pela formação de hidrocarbonetos residuais	46
Figura 17 – Diagrama de Sankey para o regime com c.m.g. de 70% e temperatura 700 °C	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias-primas de biodiesel mais usadas em diferentes países	16
Tabela 2 – Dados experimentais de produção de biodiesel por transesterificação	20
Tabela 3 – Processos termoquímicos de glicerol para obtenção de gás de síntese	23
Tabela 4 – Características do motor	35
Tabela 5 – Composição do gás de síntese para cada regime	36
Tabela 6 – Coeficientes de regressão do modelo de Yaws (1999) de substâncias selecionadas	38
Tabela 7 – Exergia química-padrão, função de Gibbs de formação, entalpia de formação e entropia absoluta de substâncias selecionadas a 1 atm e 298 K	39
Tabela 8 – Eficiência exergética do reator, condensador e global para cada regime	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

c.m.g.	Concentração mássica de glicerol
LMCI	Laboratório de Motores de Combustão Interna
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEM	<i>Polymer Electrolyte Membrane</i> (Membrana Eletrolítica Polimérica)
PWM	<i>Pulse Width Modulation</i> (Modulação por Largura de Pulso)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Primeiro coeficiente de regressão linear
Al_2O_3	Fórmula química da alumina
B	Segundo coeficiente de regressão linear
c_p	Calor específico à pressão constante
\bar{c}_p	Calor específico à pressão constante em base molar
$\bar{c}_{p,i}$	Calor específico à pressão constante em base molar do i -ésimo componente
c_{exh}	Gases de exaustão frios
$char$	Carbono sólido
C	Terceiro coeficiente de regressão linear
$C_{(s)}$	Formula química do carbono sólido
C_2H_4	Fórmula química do etileno
C_2H_4O	Fórmula química do acetaldeído
C_2H_5OH	Fórmula química do etanol
$C_3H_8O_3$	Fórmula química do glicerol
CH_3OH	Fórmula química do metanol
CH_4	Fórmula química do metano
CO	Fórmula química do monóxido de carbono
CO_2	Fórmula química do dióxido de carbono
D	Quarto coeficiente de regressão linear
$dsyn$	Gás de síntese seco
ex	Exergia específica
ex_{ch}	Exergia química específica
ex_{in}	Exergia específica entrando no volume de controle
ex_{out}	Exergia específica saindo do volume de controle
ex_{ph}	Exergia física específica
exh	Gases de exaustão do motor diesel

$\bar{e}x_{ch}$	Exergia química específica em base molar
$\bar{e}x_{ch,i}$	Exergia química específica em base molar do i-ésimo componente
E	Quinto coeficiente de regressão linear
Ex_{CV}	Exergia do volume de controle
$\dot{E}x_{in}$	Taxa de exergia entrando no volume de controle
$\dot{E}x_{unused}$	Taxa de exergia não-utilizada
$\dot{E}x_{useful}$	Taxa de exergia útil
feed	Reagentes alimentados no reator
\bar{g}_f	Função de Gibbs de formação específica em base molar
h	Entalpia específica
h_0	Entalpia específica no estado morto
hexh	Gases de exaustão quentes
\bar{h}	Entalpia específica em base molar
\bar{h}_f	Entalpia de formação específica em base molar
\bar{h}_i	Entalpia específica em base molar do i-ésimo componente
H_2	Fórmula química do gás hidrogênio
H_2SO_4	Fórmula química do ácido sulfúrico
\dot{I}_C	Taxa de destruição de exergia no condensador
\dot{I}_{CV}	Taxa de destruição de exergia no volume de controle
\dot{I}_R	Taxa de destruição de exergia no reator
KOH	Fórmula química do hidróxido de potássio
loss	Perdas devido à formação e vaporização de água e impurezas
\dot{m}	Vazão mássica
\dot{m}_{in}	Vazão mássica entrando no volume de controle
\dot{m}_{out}	Vazão mássica saindo do volume de controle
n	Número de mols
$NaOCH_3$	Fórmula química do metóxido de sódio
p	Pressão

p_0	Pressão no estado morto ou de referência
p_i	Pressão parcial do i-ésimo componente
\dot{Q}_s	Taxa de transferência de calor pela superfície
R	Constante universal dos gases em base mássica
\bar{R}	Constante universal dos gases em base molar
s	Entropia específica
s_0	Entropia específica no estado morto
s_{in}	Entropia específica entrando no volume de controle
s_{out}	Entropia específica saindo do volume de controle
\bar{s}	Entropia específica em base molar
\bar{s}_i	Entropia específica em base molar do i-ésimo componente
S_{CV}	Entropia do volume de controle
tar	Hidrocarbonetos residuais
T	Temperatura
T_0	Temperatura no estado morto ou de referência
T_s	Temperatura da superfície
V_{CV}	Volume do volume de controle
w	Água líquida
wsyn	Gás de síntese úmido
\dot{W}_{CV}	Taxa de geração ou consumo de trabalho no volume de controle
y_i	Fração molar do i-ésimo componente
α	Razão molar de vapor para glicerol
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
η_C	Eficiência exergética do condensador
η_G	Eficiência exergética global
η_R	Eficiência exergética do reator
η'_R	Eficiência exergética do reator considerando o gás úmido como útil
$\dot{\sigma}_{CV}$	Taxa de geração de entropia no volume de controle

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivo principal	18
1.2	Objetivos específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Glicerol como fonte de produção de gás hidrogênio	22
2.2	Reforma a vapor do glicerol	24
2.3	Exergia	26
2.3.1	<i>Exergia termomecânica ou física</i>	29
2.3.2	<i>Exergia química</i>	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	Procedimento experimental	32
3.2	Determinação das propriedades	37
3.3	Balço de exergia e eficiência exergética	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia no mundo cresceu significativamente nas últimas décadas (EIA, 2018). Além disso, estima-se que a população mundial irá exceder a faixa de 9 bilhões de pessoas em 2050, tornando evidente a necessidade de uma grande quantidade de combustíveis para atender a demanda por energia no futuro (GRAHAM-ROWE, 2011).

Cerca de 75% da demanda de energia no mundo é suprida por combustíveis fósseis (EIA, 2018), que são fontes não-renováveis e agredem de consideravelmente o meio ambiente. A extração indiscriminada e o consumo excessivo de combustíveis fósseis provocaram a redução de fontes subterrâneas de carbono, além de aumentarem a emissão de gases de efeito estufa, contribuindo para o aumento da temperatura da Terra. Nesse contexto, a busca por combustíveis alternativos, que prometem uma correlação harmoniosa com o desenvolvimento sustentável, eficiência energética e preservação do meio ambiente, tornou-se altamente expressiva (AGARWAL, 2007).

Entende-se que combustíveis alternativos e sustentáveis devem ser renováveis, eficientes, econômicos e menos poluentes quando comparados aos combustíveis fósseis convencionais (AGARWAL *et al.*, 2017). Dessa forma, os biocombustíveis são uma opção bastante atrativa, pois reduzem a dependência em combustíveis fósseis e possuem o potencial de desacelerar o aquecimento global, além de movimentarem o mercado rural, visto que suas matérias-primas são predominantemente agrícolas, trazendo benefícios socioeconômicos especialmente para países emergentes (BLUHM *et al.*, 2012).

Consequentemente, o desenvolvimento e utilização de biocombustíveis ganharam ênfase global. As diversas fontes de energia de biocombustíveis incluem biomassa, biogás, álcoois primários e biodiesel. Entretanto, os tipos de biocombustíveis que são efetivamente pesquisados e explorados atualmente são o biodiesel e o etanol. Essa preferência pode ser explicada pelo fato de o biodiesel e o etanol requererem pouca ou nenhuma modificação na parte física dos motores, suas tecnologias de produção serem mais simples, possibilitarem o reaproveitamento da infraestrutura atual de abastecimento de combustível e serem economicamente viáveis (AGARWAL *et al.*, 2017).

O Brasil é líder mundial na utilização de biocombustíveis, especialmente do etanol e biodiesel. Desde março de 2018, conforme a Lei Federal 13.623/2016, o teor de biodiesel no diesel mineral brasileiro é de 10% (ANP, 2018b).

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias fontes naturais (DIAS, 2017), como

óleos vegetais e gordura animal. Dentre os óleos vegetais, são comumente utilizados os óleos de soja, girassol, palma e óleo de cozinha usado. As gorduras animais utilizadas incluem o sebo de boi, banha de porco e gordura de frango e peixe (LEONARD, 2016). Estima-se, entretanto, que 95% do biodiesel no mundo é produzido a partir de óleos vegetais comestíveis (SAJJADI *et al.*, 2016). A predileção por uma determinada matéria-prima depende da disponibilidade local, portanto, sua escolha é específica para cada país. A Tabela 1 mostra as matérias-primas mais utilizada por alguns países.

Tabela 1 – Matérias-primas de biodiesel mais usadas em diferentes países

País	Matéria-prima
Canadá	Canola, gordura animal
EUA	Soja, óleo de cozinha usado
México	Gordura animal, óleo de cozinha usado
Reino Unido	Colza, óleo de cozinha usado
França	Colza, girassol
Espanha	Girassol
Suécia	Colza
Finlândia	Colza, gordura animal
Alemanha	Colza
Itália	Colza
Rússia	Colza, soja, girassol
Brasil	Soja, gordura bovina
Índia	Pinhão-manso, karanja
China	Pinhão-manso, óleo de cozinha usado
Malásia	Palma
Indonésia	Palma, pinhão-manso
Japão	Óleo de cozinha usado
Coreia do Sul	Óleo de cozinha usado
Filipinas	Coco, pinhão-manso
Tailândia	Palma, coco, pinhão-manso
Austrália	Óleo de cozinha usado, Gordura animal
Nova Zelândia	Óleo de cozinha usado, Gordura animal

Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2011) e ANP (2018a).

Apesar de a utilização de biodiesel impactar positivamente o meio ambiente, sua produção não é completamente sustentável. O método mais adotado para a produção de biodiesel é o da transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras (RATHORE *et al.*, 2016), cujo principal subproduto é o glicerol (HAAS *et al.*, 2006). Aproximadamente 1 kg de glicerol é gerado a cada 10 kg de biodiesel (GUO *et al.*, 2012) e a produção de glicerol bruto é projetada para ser aproximadamente 3 milhões de toneladas em 2020. A preocupação acerca

da superprodução do glicerol remete ao fato de essa substância ser altamente tóxica ao meio ambiente se não tratada adequadamente, pois contém impurezas como sabão, metanol, óleos, sais e particulados orgânicos (HAJJAJI *et al.*, 2014b).

Uma possibilidade de reaproveitamento do glicerol seria o seu uso nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e cosméticas. Todavia, devido ao alto teor de impurezas do glicerol bruto, que é gerado diretamente do processo produtivo do biodiesel, e dos altos custos de sua purificação (ESCAPA *et al.*, 2009), menos de 500 mil toneladas são utilizadas em tais aplicações (HAJJAJI *et al.*, 2014b). Em vista disso, é crucial desenvolver finalidades alternativas para essa substância.

O glicerol possui um alto conteúdo de hidrogênio (POMPEO *et al.*, 2010), sendo, portanto, uma fonte potencial de produção de gás hidrogênio. O hidrogênio possui elevado teor energético e sua combustão produz apenas água (KIM *et al.*, 2011). Desse modo, os sistemas de energia a hidrogênio são uma das soluções mais efetivas e que podem desempenhar um papel significativo na preservação ambiental, visto que são sustentáveis (DINCER, 2007). Contudo, aproximadamente 48% do hidrogênio é produzido a partir da reforma a vapor de gás natural, 30% da reforma de nafta/petróleo na indústria química e 18% da gaseificação de carvão. Ou seja, 96% do hidrogênio produzido mundialmente vem de combustíveis fósseis, com emissões consideráveis de óxidos de carbono. O uso limitado de recursos renováveis para produção de hidrogênio pode ser explicado principalmente pela competitividade de custo dos métodos de produção baseados em combustíveis fósseis e pela atual utilização de hidrogênio em zonas de consumo industrial (ABÁNADES *et al.*, 2013).

Tendo em vista esse panorama e o potencial do glicerol na geração de hidrogênio, muitos estudos foram conduzidos para explorar esse potencial por diferentes processos (HAJJAJI *et al.*, 2014b), como reforma a vapor (BUENO; OLIVEIRA, 2013; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008b), reforma a vapor autotérmica (YOON *et al.*, 2010), reforma a vapor supercrítico (MAY *et al.*, 2010; BYRD *et al.*, 2008) e pirólise (VALLIYAPPAN *et al.*, 2008a). Segundo Wu *et al.* (2014) e Monteiro *et al.* (2018), dentre as tecnologias de produção de hidrogênio a partir do glicerol, a reforma a vapor é o método mais comumente utilizado. Monteiro *et al.* (2018) afirmam ainda que reformas catalíticas de glicerol são promissoras porque possibilitam o reaproveitamento da infraestrutura industrial atual de produção de hidrogênio sem a necessidade de muitas modificações.

A fim de se investigar a viabilidade econômica desses processos e atrair interesse

econômico de implantação em larga escala, a teoria da exergia torna-se uma ferramenta valiosa. Uma análise exérgica fornece um entendimento melhor da influência dos parâmetros termodinâmicos na eficiência do processo e pode ajudar a determinar as formas mais efetivas de se otimizar o processo considerado (SZARGUT *et al.*, 1988). Pensando nisso, realizou-se a análise de exergia de um sistema de reforma a vapor de reator com leito fixo, alimentado com glicerol refinado e que reaproveita o calor dos gases de escape de um motor diesel.

1.1 Objetivo principal

O presente trabalho propôs determinar a eficiência exérgica do processo de reforma a vapor de glicerol refinado em um reator de recuperação de calor de leito fixo, visando avaliar sob quais condições ele possui melhor aplicabilidade.

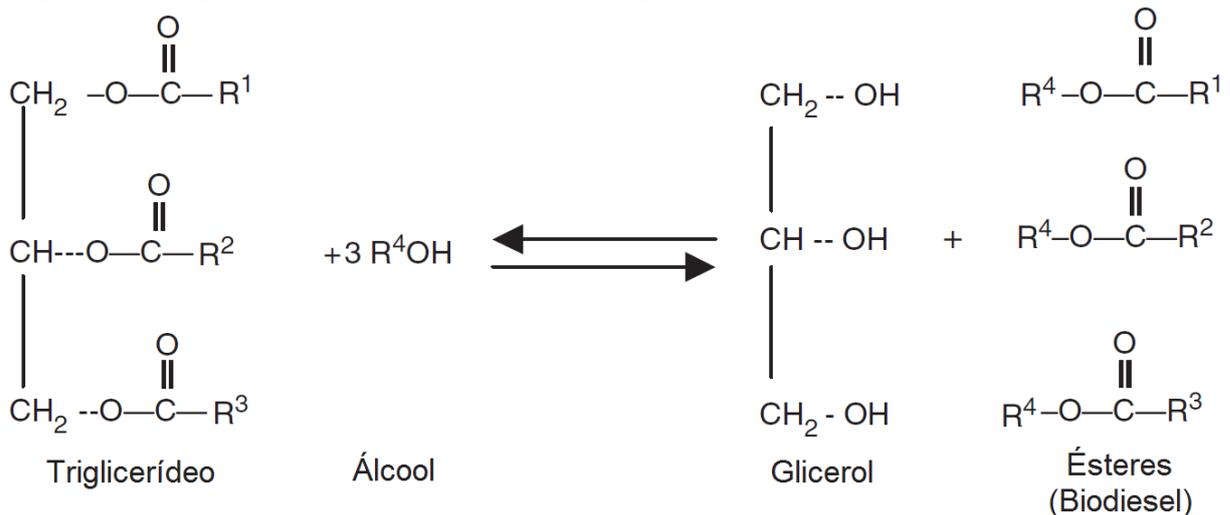
1.2 Objetivos específicos

- Analisar a influência da temperatura de saída do reator e concentração mássica de glicerol na água sobre a eficiência exérgica do processo.
- Identificar e quantificar as perdas exérgicas do processo.
- Elaborar o diagrama de Sankey do processo, que permite a visualização do fluxo exérgico de forma enxuta.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como mencionado na Introdução, a transesterificação é o método mais utilizado na produção do biodiesel. Na química orgânica, transesterificação é o processo de troca do grupo alcóxido de um éster por outro álcool. As reações são frequentemente catalisadas por um ácido ou base. O processo de transesterificação é a reação de um triglicerídeo, como gordura e óleos, com um álcool, formando ésteres e glicerol (AGARWAL, 2007). O biodiesel faz parte do grupo dos ésteres. A Figura 1 ilustra, de forma geral, a reação de transesterificação de um triglicerídeo. No triglicerídeo e nos ésteres, a letra “R” representa a cadeia carbônica do ácido graxo. Já no álcool, ela representa o grupo alquil.

Figura 1 – Reação de transesterificação de um triglicerídeo



Fonte: Adaptado de Agarwal (2007).

Visto que a transesterificação é uma reação reversível, quantidades de álcool maiores que as estequiométricas são necessárias para forçar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos (AGARWAL *et al.*, 2017). Muitos dos estudos experimentais sugeriram que a razão molar álcool/óleo de 6 para 1 com concentração mássica de catalisador na faixa de 0,2% a 1,5% à temperatura de reação de 65 °C são os parâmetros ideais para a realização da transesterificação. Entretanto, dependendo do tipo de matéria prima, catalisador, álcool e outros aspectos, esses números podem variar consideravelmente (AGARWAL, 2007). A Tabela 2 exhibe os parâmetros de alguns experimentos realizados e o rendimento da produção de biodiesel para cada um.

Os álcoois primários mais utilizados são o metanol e o etanol. Entretanto, o metanol é preferido devido ao seu custo mais baixo e suas propriedades físico-químicas mais favoráveis, como sua característica polar e sua cadeia de carbono mais curta (AGARWAL, 2007).

Tabela 2 – Dados experimentais de produção de biodiesel por transesterificação

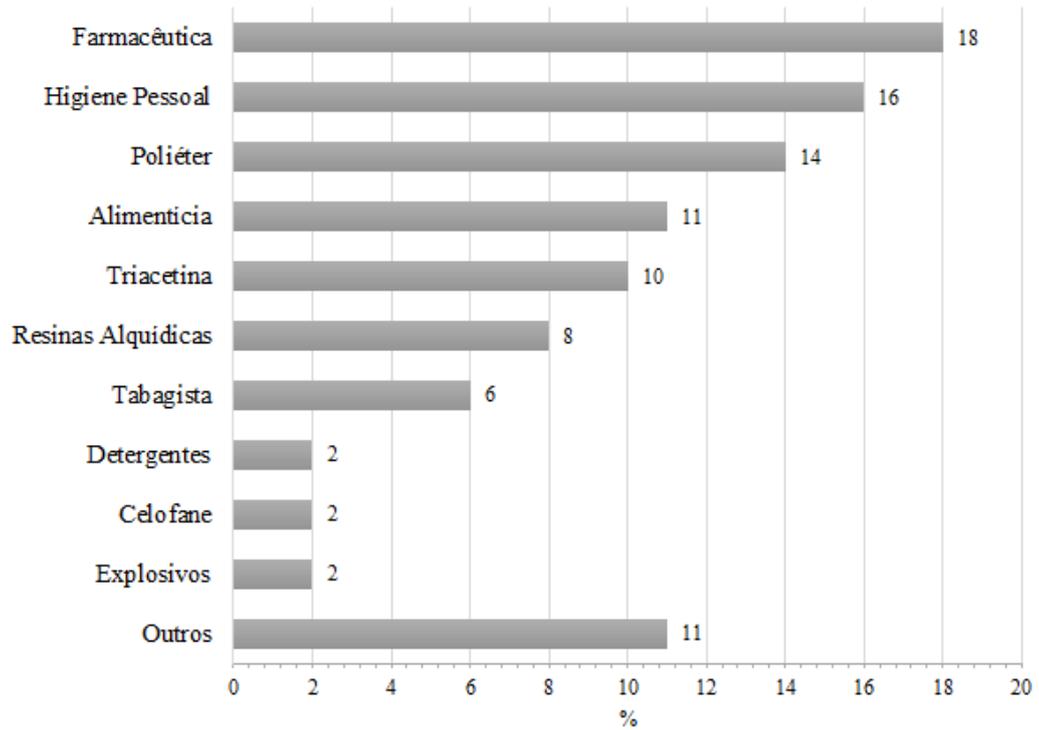
Matéria-prima	Catalisador (%mol)	Álcool (Razão molar)	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rend. (%)	Referência
Óleo de cozinha usado	H ₂ SO ₄ (4,0)	CH ₃ OH (20:1)	10	95	90	(WANG <i>et al.</i> , 2006)
Óleo de girassol	KOH (1,3)	CH ₃ OH (6:1)	1	25	98	(VICENTE <i>et al.</i> , 2006)
Gordura animal	H ₂ SO ₄ (22,0)	C ₂ H ₅ OH (9:1)	2	50	82	(TASH-TOUSH <i>et al.</i> , 2004)
Óleo de soja	NaOCH ₃ (1,5)	CH ₃ OH (20:1)	2	60	90	(ALCÂN-TARA <i>et al.</i> , 2000)
Óleo de palma usado	H ₂ SO ₄ (22,0)	C ₂ H ₅ OH (6:1)	3	90	90	(WANG <i>et al.</i> , 2006)

Fonte: Adaptado de Agarwal *et al.* (2017).

O glicerol é o principal empecilho da cadeia produtiva do biodiesel (ANUAR; ZUHAIRI, 2016). A crescente produção de biodiesel e, por consequência, o aumento da produção de glicerol geraram uma crise de superprodução (MCCOY, 2005), pois os usos tradicionais de glicerol (Figura 2) não são capazes de absorver a nova demanda, evidenciando a necessidade de se investigar novas aplicações para evitar a saturação do mercado (CORNEJO *et al.*, 2017). Monteiro *et al.* (2018) defendem que desenvolver novos usos para o glicerol é extremamente importante para assegurar a sustentabilidade da produção global de biodiesel. Caso contrário, o glicerol poderia se tornar uma barreira para a produção crescente de biodiesel e ameaçar os ganhos ambientais da substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis.

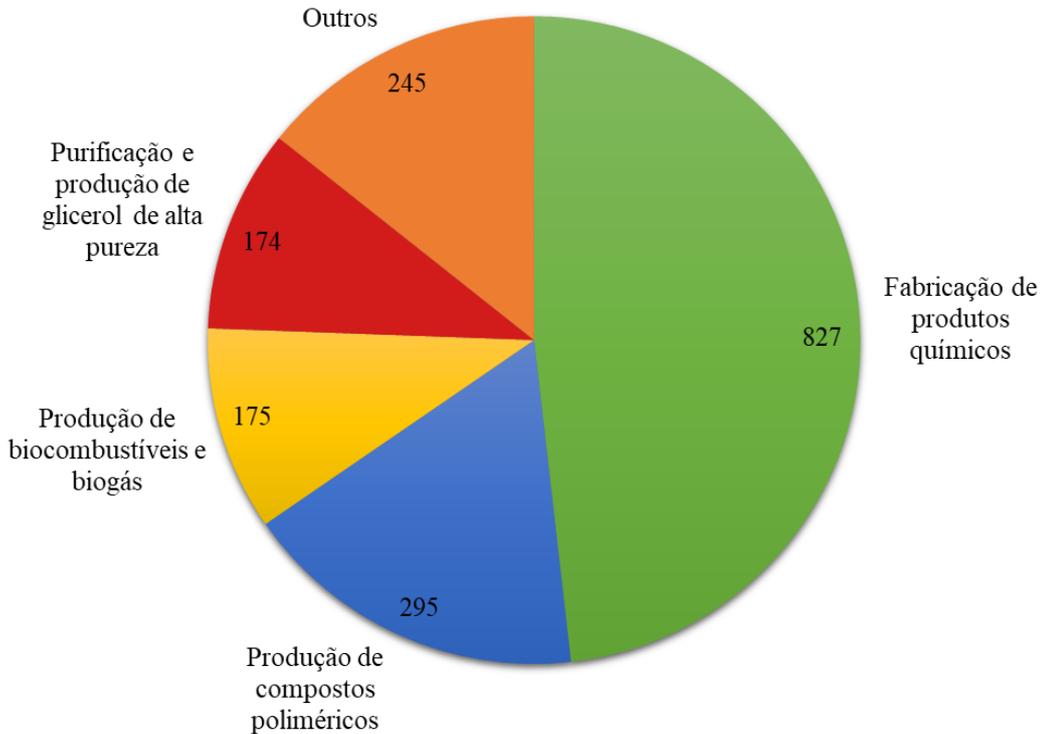
Devido à ampliação da oferta de glicerol, muitos estudos investigaram rotas químicas de transformação de glicerol em substâncias derivadas para diferentes processos industriais, o que pode ser percebido pela quantidade de patentes registradas e nos documentos publicados por pesquisadores da área nos últimos anos. Entre 2002 e 2015, foram registradas 1716 patentes relacionadas a aplicações de glicerol (MONTEIRO *et al.*, 2018). A Figura 3 apresenta a quantidade de patentes por aplicação.

Figura 2 – Proporção das aplicações industriais de glicerol



Fonte: Adaptado de Cornejo *et al.* (2017).

Figura 3 – Patentes relacionadas a aplicações de glicerol registradas entre 2002 e 2015



Fonte: Adaptado de Monteiro *et al.* (2018).

Na literatura, o termo “glicerol” se aplica geralmente à substância pura, enquanto que a expressão “glicerina” se aplica aos produtos comerciais de soluções de glicerol na água, geralmente contendo mais de 95% de glicerol. Designa-se como “glicerol bruto” a glicerina proveniente do processo produtivo do biodiesel, que contém aproximadamente 70 a 80% de glicerol, juntamente com água, catalisadores, ácidos graxos e sais dissolvidos (MONTEIRO *et al.*, 2018). O teor de impurezas do glicerol bruto pode variar entre 20 a 60%, dependendo da matéria-prima, da eficiência do processo catalítico e dos estágios de preparação e purificação do biodiesel (SCHWENGBER *et al.*, 2016). Dados de 2012 do mercado brasileiro de glicerol mostraram que o valor de uma tonelada de glicerol com pureza de 99,7% era cinco vezes maior que a tonelada de glicerol bruto (FRANCO, 2012).

2.1 Glicerol como fonte de produção de gás hidrogênio

Apesar de a produção de biocombustíveis não ser a alternativa de reaproveitamento do glicerol mais pesquisada atualmente, ela é bastante promissora. Dentre os biocombustíveis, o gás hidrogênio está ganhando muita notoriedade, pois ele é aplicável na geração de energia elétrica e no setor de transportes de forma sustentável (KOTAY; DAS, 2008), além de em outras esferas, como mostra a Figura 4. Estima-se que, em 2023, a demanda por hidrogênio irá atingir o patamar de 3,1 milhões de toneladas por ano (NATERER *et al.*, 2008). Entretanto, o ganho ambiental do hidrogênio está relacionado diretamente ao tipo de matéria-prima usada na sua geração, a qual pode ser renovável ou não-renovável (PAGE; KRUMDIECK, 2009). Desse modo, o glicerol está inserido de forma central nesse contexto, visto que ele é uma fonte renovável e abundante de hidrogênio (POMPEO *et al.*, 2010).

Na última década, vários processos de conversão de glicerol em gases de síntese ricos em hidrogênio foram investigados. Bueno e Oliveira (2013) reuniram diversos trabalhos desse âmbito encontrados na literatura e publicados há até dez anos, os quais estão listados na Tabela 3. Em muitos dos processos, faz-se o uso de catalisadores, que agem no intuito de reduzir a energia de ativação, favorecendo a cinética da reação. Entretanto, esses catalisadores devem ser altamente ativos e estáveis, gerar a menor quantidade possível de coque, ser resistente à sinterização e dificultar reações paralelas indesejáveis, como a metanação e a síntese de Fischer-Tropsch (SCHWENGBER *et al.*, 2016). A metanação é a produção de metano a partir da reação entre um óxido de carbono e o hidrogênio (HAJJAJI *et al.*, 2014b). Já a síntese de Fischer-Tropsch é a formação de moléculas de cadeias longas por meio da ligação entre o monóxido de carbono e o

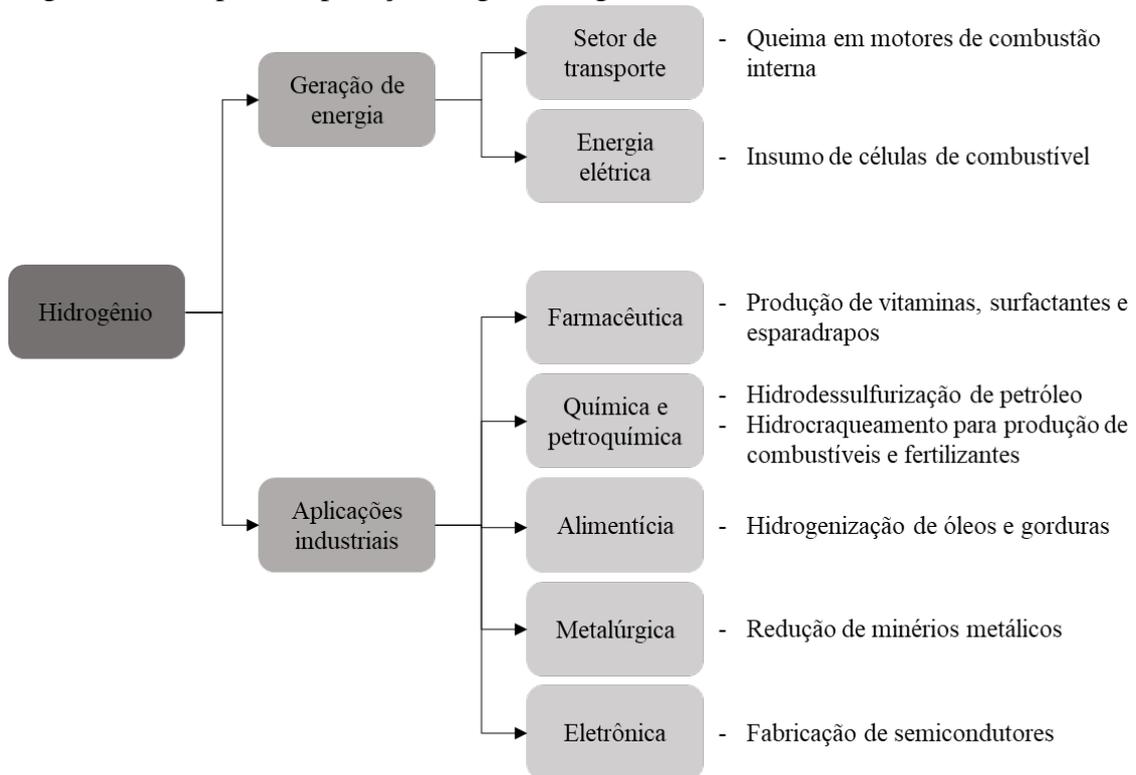
hidrogênio (TODIC *et al.*, 2016).

Tabela 3 – Processos termoquímicos de glicerol para obtenção de gás de síntese

Processo	Referência	Temperatura (°C) e pressão (atm)		Concentração dos reagentes (% mol)			Concentração dos produtos (% mol)		
		T	p	C ₃ H ₈ O ₃	H ₂ O	Gás	H ₂	CH ₄	CO
Reforma a vapor	(BUENO; OLIVEIRA, 2013)	800	1	16,4	83,6	-	54,0	19,8	19,0
	(VAL-LIYAPPAN <i>et al.</i> , 2008b)	800	1	16,4	83,6	-	54,1	7,4	37,5
Reforma a vapor catalítica	(ADHI-KARI <i>et al.</i> , 2008)	650	1	14,3	85,7	-	56,5	-	-
	(FERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2010)	800	1	16,4	83,6	-	40,9	10,8	44,0
Reforma autotérmica	(YOON <i>et al.</i> , 2010)	1000	1	15,2	9,1	51,9	40,0	4,00	39,0
Pirólise	(VAL-LIYAPPAN <i>et al.</i> , 2008a)	800	1	13,2	-	86,8	48,6	3,3	44,9
Pirólise catalítica	(FERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2010)	800	1	79,0	-	21,0	34,6	13,5	45,9
Ref. em fase aquosa	(COR-TRIGHT <i>et al.</i> , 2002)	265	55	1,0	99,0	-	54,0	60,0	0,0
	(HUBER <i>et al.</i> , 2003)	265	51	1,0	99,9	-	62,0	7,0	0,0
Ref. a vap. supercrítico	(BYRD <i>et al.</i> , 2008)	800	238	1,0	99,0	-	70,0	3,7	1,1
	(MAY <i>et al.</i> , 2010)	510	345	1,0	99,0	-	36,0	13,3	25,1

Fonte: Adaptado de Bueno e Oliveira (2013).

Figura 4 – Campos de aplicação do gás hidrogênio



2.2 Reforma a vapor do glicerol

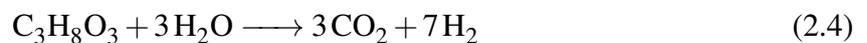
De forma simplificada, o processo de reforma a vapor do glicerol puro pode ser descrito pela Equação 2.1 (HAJJAJI *et al.*, 2014b):



Em que α é a razão molar de água para glicerol. A reforma pode ser resumida em duas reações principais (SCHWENGBER *et al.*, 2016):



A Equação 2.2 descreve a decomposição do glicerol em meio aquoso e a Equação 2.3 descreve a reação por deslocamento de água. Portanto, a reação global no reator é:



A qual é endotérmica e requer uma grande quantidade de calor, que deve ser providenciado por uma fonte externa. A baixas temperaturas, parte do hidrogênio é perdido por metanação do

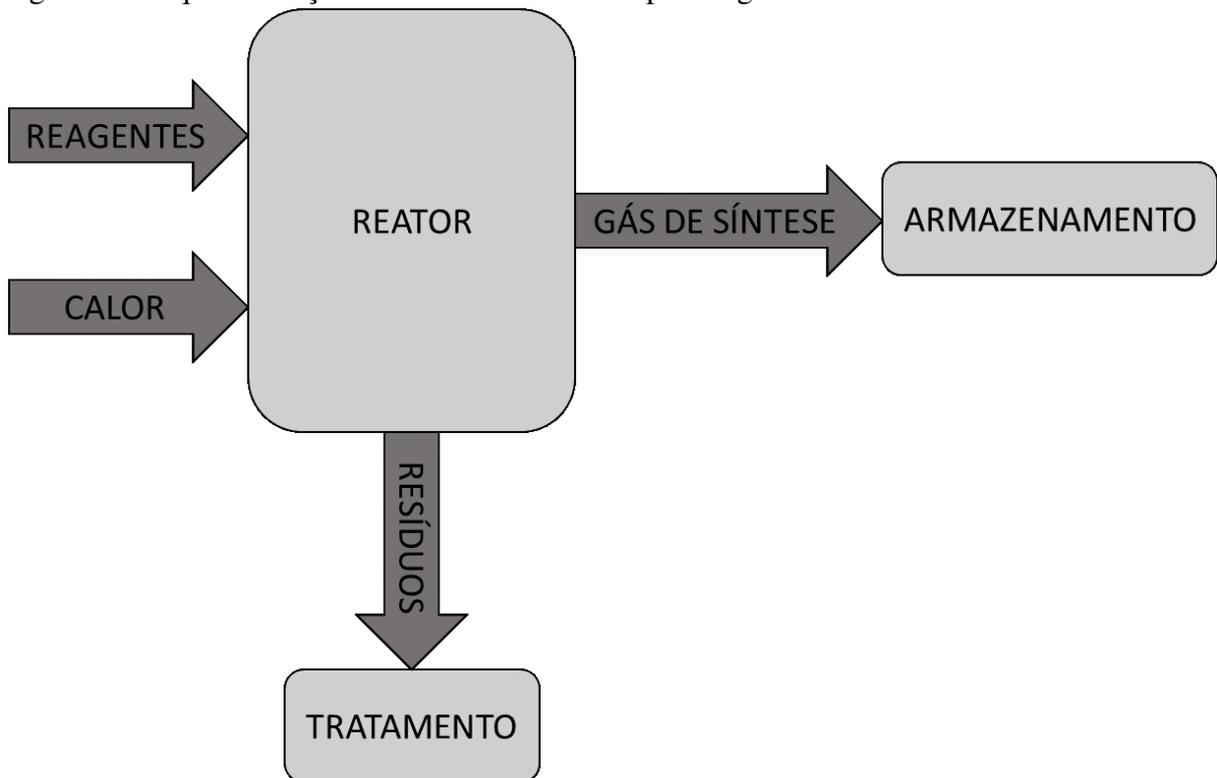
monóxido e do dióxido de carbono, conforme Equações 2.5 e 2.6 respectivamente (HAJJAJI *et al.*, 2014b):



Além dessas reações, podem ocorrer também reações de oxidação do glicerol, formação de coque, hidrocarbonetos residuais e outros gases (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

A Figura 5 ilustra um esquema básico do processo. Além do reator principal, um aparato completo geralmente contém outros equipamentos, como reatores secundários e trocadores de calor, que visam favorecer uma determinada reação química para aumentar a eficiência da produção de hidrogênio, condensar o vapor d'água remanescente no gás de síntese, separar os hidrocarbonetos residuais, dentre outras funções (HAJJAJI *et al.*, 2014b; DIAS, 2017).

Figura 5 – Esquemática básica da reforma a vapor do glicerol.



Fonte: Autor.

Como mencionado na Introdução, a reforma a vapor é o processo mais empregado dentre os processos de conversão de glicerol em hidrogênio e, por consequência, muitos pesquisadores o estudaram nos últimos anos e relataram seus resultados.

Lin *et al.* (2012) investigaram a produção de hidrogênio por reforma a vapor de glicerol em reatores convencionais e de membrana e relataram que 5,82 mol-H₂/mol-C₃H₈O₃ puderam ser produzidos. Na investigação, cinco mols de água foram usados para cada mol de glicerol no reator da reforma, que operou a 800 °C.

Authayanun *et al.* (2011) discutiram a produção de hidrogênio por reforma a vapor de glicerol em células de combustível de membrana eletrolítica polimérica (PEM) de alta e baixa temperatura. Os resultados mostraram que a temperatura da reforma e a razão molar de vapor para glicerol ideais sob tais condições são, respectivamente, 1000 K e 6. O estudo mostrou também que as células de combustível PEM de alta temperatura são mais tolerantes à quantidade de monóxido de carbono do que as de baixa temperatura.

Chen *et al.* (2011) realizaram uma análise teórica e experimental detalhada de glicerol e processos de reforma a vapor. Seus resultados mostraram que altas temperaturas, baixas pressões e baixas vazões favorecem a produção de hidrogênio. Uma alta produção de hidrogênio foi prevista para uma razão de água para glicerol de 9.

Wang *et al.* (2010) efetuaram uma avaliação termodinâmica de produção de hidrogênio por reforma a vapor de glicerol com separação de hidrogênio *in situ*, ou seja, a separação ocorre no próprio reator. Os resultados mostraram que a extração de hidrogênio *in situ* pode aumentar a taxa de produção de hidrogênio consideravelmente. Foi mostrado que a produção ideal de hidrogênio pode ser alcançada à pressão atmosférica e à temperatura de 825 K com razão de água para glicerol de 9.

2.3 Exergia

O principal propósito de uma análise exérgica é identificar as causas e estimar quantitativamente a magnitude das imperfeições termodinâmicas de um processo térmico ou químico (SOGUT *et al.*, 2010). Pelo fato de a exergia ser uma ferramenta valiosa, diversos autores investigaram a eficiência exérgica para processos de reforma.

Hajjaji *et al.* (2014b) realizaram uma simulação computacional do processo de reforma a vapor de glicerol em um reator isotérmico à pressão atmosférica. Foi registrada uma eficiência exérgica, considerando apenas o gás hidrogênio como útil, de 66,1%, com razão molar de vapor para glicerol de 6 e temperatura do reator de 1100 K.

Hajjaji *et al.* (2014a) performaram uma simulação computacional semelhante à de Hajjaji *et al.* (2014a), porém do processo de reforma autotérmica de glicerol. Também

considerando apenas o gás hidrogênio como útil, foi relatada uma eficiência exergética de 67,8%, com razão molar de vapor para glicerol de 5,5, razão molar de oxigênio para glicerol de 0,96 e temperatura do reator de 900 K.

Zhu *et al.* (2018) investigaram a eficiência exergética do processo de produção de combustível líquido através da reforma a vapor de metano e encontraram uma eficiência exergética máxima de 67,1%.

Hedayati *et al.* (2016) avaliaram exergeticamente o processo de reforma a vapor catalítica de etanol em um reator de membrana à pressão de 12 bar. Foi encontrado inicialmente uma eficiência exergética de 50%. Entretanto, ao recuperar o fluxo de gás retentado, foram registradas eficiências exergéticas entre 70 e 90%.

Cruz *et al.* (2018) simularam a produção de hidrogênio por meio da reforma a seco de biogás e avaliaram esse processo termodinamicamente. Foram relatadas eficiências exergéticas de 82,9% no reator de reforma principal e 90,7% no reator de deslocamento água-gás.

Moran *et al.* (2011) definem a exergia como “o máximo trabalho teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto pelo ambiente e um sistema, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente (atinge o estado morto).” No estado morto, não há potencial para se desenvolver trabalho. Na abordagem de Moran *et al.* (2011), a exergia total de um sistema é a soma de duas contribuições: a exergia termomecânica e a exergia química. A parcela termomecânica descreve o potencial de geração de trabalho do sistema levando em consideração o distanciamento da temperatura e pressão do sistema em relação ao ambiente. A parcela química descreve o mesmo potencial, porém em relação ao distanciamento da composição química do sistema à composição ambiente. Matematicamente, a exergia total de um sistema é representada pela Equação 2.7:

$$ex = ex_{ph} + ex_{ch} \quad (2.7)$$

Em que ex , ex_{ph} e ex_{ch} são, respectivamente, a exergia total, termomecânica e química por unidade de massa ou específicas do sistema. A exergia termomecânica também é comumente chamada de exergia física.

Para volumes de controle, o balanço da taxa de exergia toma a seguinte forma:

$$\frac{dEx_{CV}}{dt} = \sum_s \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) \dot{Q}_s - \left(\dot{W}_{CV} - p_0 \frac{dV_{CV}}{dt}\right) + \sum_{in} \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} ex_{out} - \dot{I}_{CV} \quad (2.8)$$

Em que a primeira e segunda parcelas do lado direito da equação representam, respectivamente,

a transferência de exergia associada à transferência de calor por uma superfície do volume de controle e à geração ou consumo de trabalho nele. O segundo e terceiro somatórios descrevem, respectivamente, a entrada e saída de exergia associadas ao fluxo de massa para dentro e fora do volume de controle. O último termo corresponde à destruição de exergia devido às irreversibilidades no volume de controle. Por fim, T_0 e p_0 representam, respectivamente, a temperatura e pressão de referência do ambiente.

A destruição de exergia está relacionada diretamente com a geração de entropia no volume de controle e pode ser calculada a partir dela conforme a relação:

$$\dot{I}_{CV} = T_0 \dot{\sigma}_{CV} \quad (2.9)$$

Em que $\dot{\sigma}_{CV}$ é a taxa de geração de entropia no volume de controle, a qual pode ser obtida a partir do balanço de entropia:

$$\frac{dS_{CV}}{dt} = \sum_s \frac{\dot{Q}_s}{T_s} + \sum_{in} \dot{m}_{in} s_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} s_{out} + \dot{\sigma}_{CV} \quad (2.10)$$

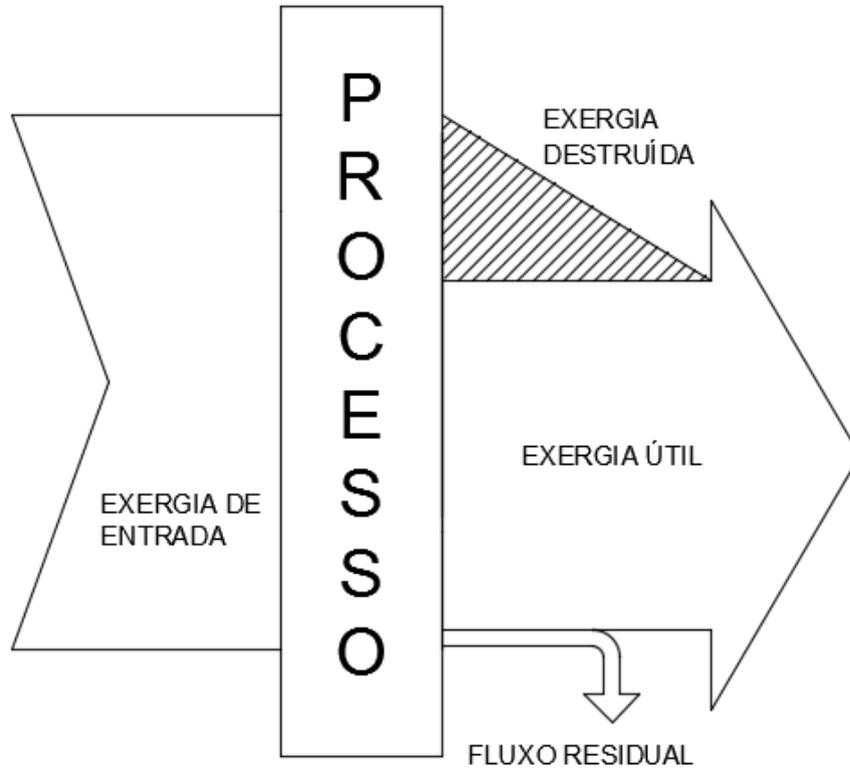
A eficiência exergetica em um volume de controle é definida por (HAJJAJI *et al.*, 2014b):

$$\eta = \frac{\dot{E}x_{useful}}{\dot{E}x_{in}} = 1 - \frac{\dot{E}x_{unused}}{\dot{E}x_{in}} \quad (2.11)$$

Em que $\dot{E}x_{in}$, $\dot{E}x_{useful}$ e $\dot{E}x_{unused}$ são, respectivamente, a taxa de exergia de entrada, exergia de saída útil e exergia de saída não-utilizada. Esta última contempla a destruição de exergia pelas irreversibilidades e a exergia dos fluxos de saída residuais.

Uma das formas de se analisar de forma mais clara o fluxo exergetico e as perdas de exergia de um processo é através do Diagrama de Sankey. Essa ferramenta visual é um tipo específico de fluxograma, no qual a largura das setas é proporcional à quantidade do fluxo. A Figura 6 exemplifica o Diagrama de Sankey com o fluxo exérgico de um processo qualquer.

Figura 6 – Exemplo de diagrama de Sankey com fluxos exergeticos para um processo qualquer



Fonte: Autor.

2.3.1 Exergia termomecânica ou física

Como mencionado na Seção 2.3, a exergia física mensura o trabalho máximo obtível de um sistema levando em conta as diferenças de temperatura e pressão entre o sistema e o ambiente. Os efeitos cinéticos e gravitacionais podem ser frequentemente negligenciados. Dessa forma, a exergia física específica é dada pela seguinte expressão:

$$ex_{ph} = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (2.12)$$

Na Equação 2.12, as variáveis h , s e T representam, respectivamente, a entalpia específica, entropia específica e temperatura do sistema. O índice 0 indica que a propriedade ou grandeza é referente ao sistema no estado morto.

No modelo de gás ideal, a entropia específica é função da temperatura e pressão, enquanto que a entalpia específica é função apenas da temperatura. Desse modo, a entalpia e entropia específicas de um gás ideal podem ser calculadas pelas Equações 2.13 e 2.14, respectivamente:

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^T c_p(T) dT \quad (2.13)$$

$$s(T, p) = s(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.14)$$

Nas quais p , c_p e R são, respectivamente, a pressão do gás, seu calor específico à pressão constante e a constante universal dos gases.

No caso em que o sistema é composto por uma mistura de gases ideais, é mais conveniente expressar as relações das propriedades em base molar. A entalpia e entropia específicas de uma mistura de gases ideais são dadas por:

$$\bar{h}(T) = \sum_{i=1}^j y_i \bar{h}_i(T) \quad (2.15)$$

$$\bar{s}(T, p) = \sum_{i=1}^j y_i \bar{s}_i(T, p_i) \quad (2.16)$$

Onde y expressa a fração molar. Os índices i e j indicam, respectivamente, um componente específico e o número total de componentes da mistura. A ausência de índice indica que a propriedade ou grandeza é referente à mistura.

Nota-se nas Equações 2.15 e 2.16 que, para avaliar as propriedades de um determinado componente, utiliza-se a temperatura da mistura e a pressão parcial do componente. Portanto, a entalpia e entropia específicas de um componente de uma mistura de gases ideais são expressas por:

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_i(T_0) + \int_{T_0}^T \bar{c}_{p,i}(T) dT \quad (2.17)$$

$$\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}_i(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \frac{\bar{c}_{p,i}(T)}{T} dT - \bar{R} \ln \frac{y_i p}{p_0} \quad (2.18)$$

As Equações 2.17 e 2.18 são aplicáveis também a componentes de soluções líquidas ideais, nas quais não há entalpia de mistura.

2.3.2 Exergia química

Um sistema possui exergia química quando sua composição química é diferente da composição do ambiente. Para se determinar precisamente a exergia química do sistema, o ambiente de referência deve incluir uma vasta gama de substâncias cujas concentrações devem refletir “[...] com a maior proximidade possível a composição química do ambiente natural” (MORAN *et al.*, 2011). Moran *et al.* (2011) recomendam a utilização do modelo desenvolvido por Szargut *et al.* (1988), no qual

[...] uma substância de referência é selecionada para cada elemento químico dentre substâncias que contenham o elemento em análise e que sejam abundantemente presentes no ambiente natural, mesmo que as substâncias não estejam em equilíbrio mútuo completo (MORAN *et al.*, 2011).

Várias substâncias possuem valores de exergia química tabelados, chamados de exergia química-padrão, conforme o modelo descrito acima. Moran *et al.* (2011) afirmam que é possível determinar a exergia química-padrão de qualquer substância que não esteja presente no ambiente, considerando uma reação da substância desejada com outras substâncias cujas exergias químicas sejam conhecidas. Assim, a exergia química de uma substância qualquer é dada por:

$$\bar{e}x_{ch} = -\Delta G + \sum_P n\bar{e}x_{ch} - \sum_R n\bar{e}x_{ch} \quad (2.19)$$

Na qual ΔG é a variação da energia livre de Gibbs da reação, considerando cada substância separada a T_0 e p_0 . A segunda e terceira parcelas do lado direito da Equação 2.19 representam, respectivamente, o somatório das exergias químicas dos produtos e dos reagentes, devidamente ponderadas pelo número de mols de cada um.

Em uma mistura de gases ideais ou solução líquida ideal, a exergia química é determinada por:

$$\bar{e}x_{ch} = \sum_{i=1}^j y_i \bar{e}x_{ch,i} + \bar{R}T_0 \sum_{i=1}^j y_i \ln y_i \quad (2.20)$$

Onde $\bar{e}x_{ch,i}$ é a exergia química-padrão de um componente.

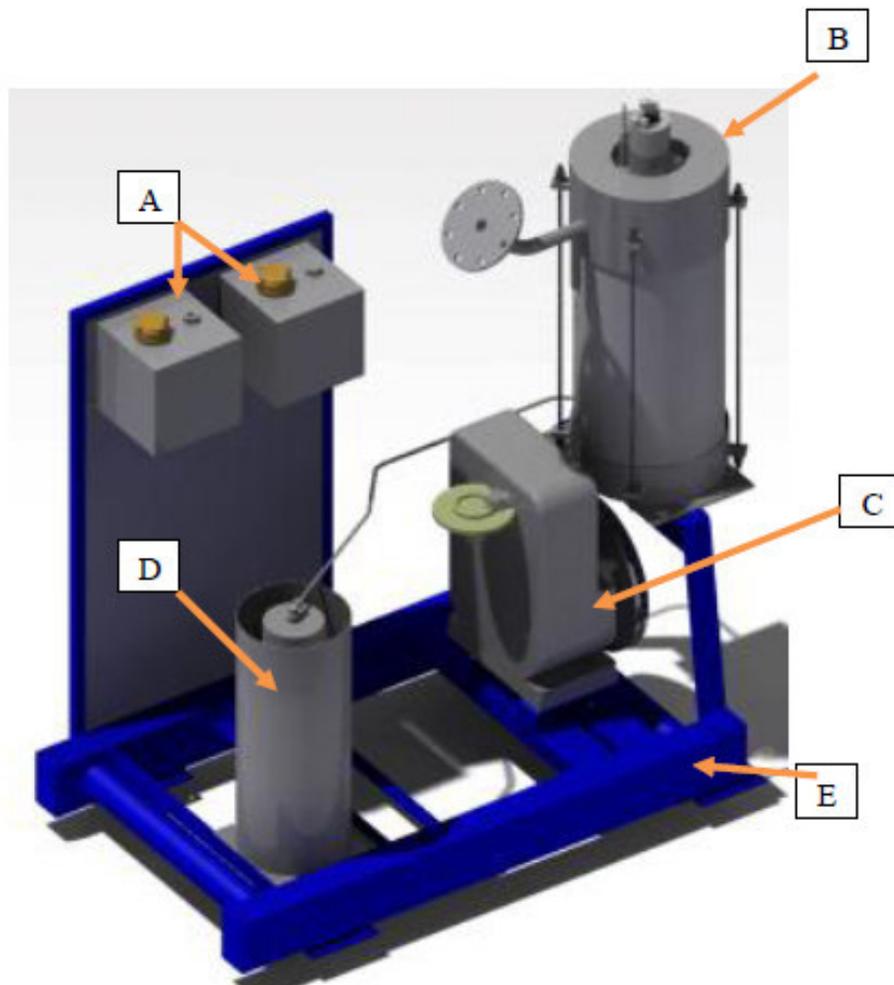
3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho consistiu em analisar os ensaios realizados no Laboratório de Motores de Combustão Interna (LMCI) da Universidade Federal do Ceará e modelar a reforma a vapor do glicerol refinado a partir deles, de forma a permitir uma análise exérgica precisa desse processo.

3.1 Procedimento experimental

A reforma a vapor de glicerol refinado (99,5% de pureza) foram realizadas em um reator de recuperação de calor visando produzir gases de síntese que sejam adequados para uso como combustível. A Figura 7 ilustra um esquema tridimensional do aparato experimental, contendo reservatórios (A), reator (B), motor (C), condensador (D) e estrutura de suporte e transporte (E).

Figura 7 – Projeto tridimensional dos equipamentos.



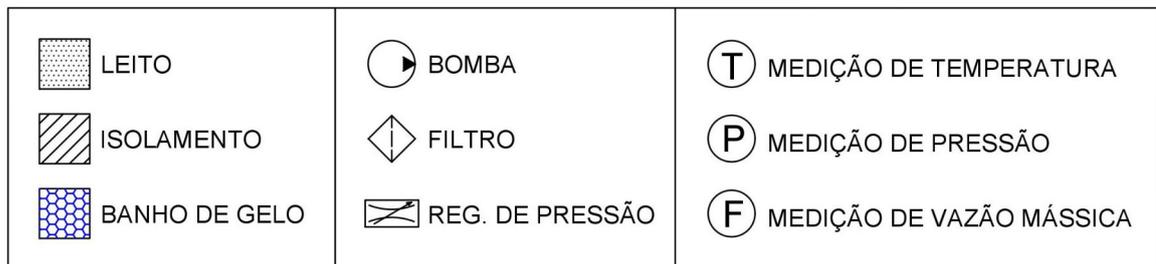
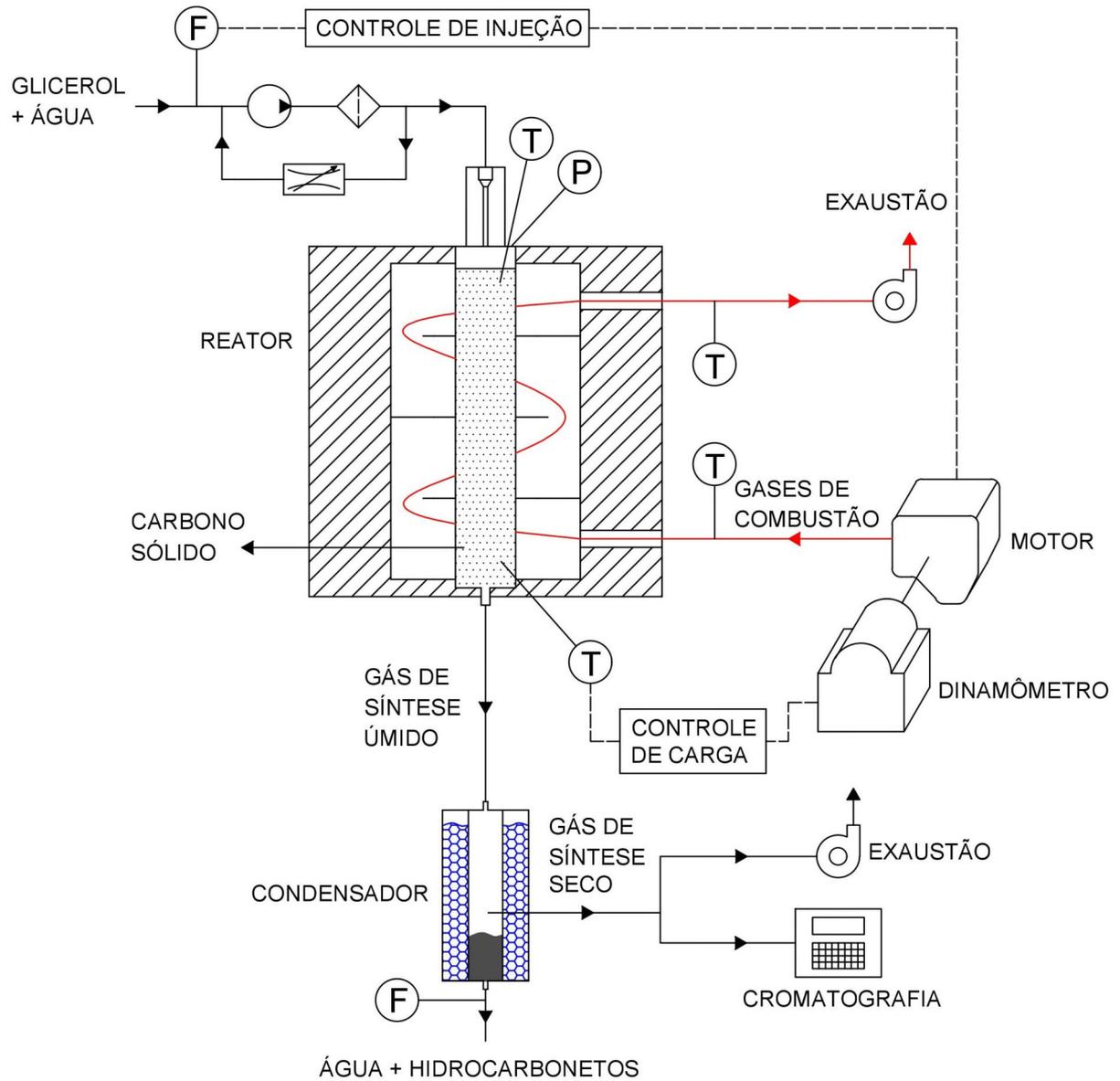
Fonte: LMCI.

A mistura de glicerol e água era injetada no reator (B) por um cabeçote refrigerado, entrando numa câmara de evaporação. Após a evaporação, os reagentes passavam para a zona de reação através de uma série de orifícios que cercavam a câmara. A reforma acontecia no leito, que foi preenchido por esferas de alumina (Al_2O_3) de alta pureza e 1,5 mm de diâmetro. O calor requerido pelas reações químicas da reforma era conduzido ao leito através da carcaça do reator, que estava em contato direto com os gases de exaustão do motor (C), os quais fluíam em contracorrente em relação aos reagentes. Ao sair do reator (B), os produtos passavam pela etapa de secagem no condensador (D), onde ocorria a separação da água, carbono sólido e hidrocarbonetos residuais do gás de síntese. Depois dessa separação, parte do gás de síntese era conduzido ao analisador de gás para ser analisado em cromatografia. A parcela do gás de síntese não utilizada para cromatografia era exaurida para um queimador, onde entrava em combustão por questões de segurança. A Figura 8 esquematiza a configuração experimental de forma simplificada.

O sistema de injeção foi composto por uma bomba, um filtro, um regulador de pressão e um injetor de combustível automotivo de solenoide, o qual foi operado por um circuito PWM. Um medidor de vazão Siemens FC300 DN4 do tipo *coriolis* foi empregado para determinar o fluxo instantâneo da mistura glicerol/água na alimentação do reator. Foram utilizados termopares tipo K de inconel para monitorar a temperatura na entrada e saída do reator e no circuito dos gases de exaustão do motor. A pressão absoluta do leito e da exaustão do motor foram medidas com transdutores piezoresistivos Omega PXM409. O fluxo dos gases de exaustão do motor foi computado com um medidor de fluxo de gás Omega FMA-900-V e um medidor de fluxo de combustível Siemens FC300. A cromatografia do gás de síntese foi efetuada por um analisador Varian CP 3800.

O motor diesel responsável pelo fornecimento da energia térmica era do tipo monocilíndrico refrigerado por ar (ver Tabela 4 para mais especificações). Na condição de potência máxima de frenagem, o motor proveu uma vazão mássica de 38,69 kg/h de gases de exaustão a uma temperatura de 914 °C. O reator e o condensador eram compostos de aço inoxidável AISI 310 para resistir às altas temperaturas. Durante os ensaios, a vazão e a temperatura dos gases de exaustão do motor fornecidos ao reator eram monitoradas e comandadas por uma bancada dinamométrica automática. O motor era mantido numa velocidade fixa de 3694 rpm, enquanto que o torque do dinamômetro era controlado para atingir os valores de temperatura na saída do leito desejados. A bancada de controle de dados está ilustrada na Figura 9.

Figura 8 – Representação simplificada da configuração experimental



FLUXO DOS REAGENTES
E PRODUTOS

FLUXO DOS GASES
DE COMBUSTÃO

FLUXO DO CONTROLE
DE DADOS

Fonte: Autor.

Figura 9 – Foto do sistema de controle e aquisição de dados



Fonte: LMCI.

Tabela 4 – Características do motor

Configuração	Monocilíndrico naturalmente aspirado
Ciclo	4 tempos
Curso x diâmetro do pistão (mm)	78 x 62
Taxa de compressão	23:1
Combustível utilizado	Biodiesel de soja
Potência de frenagem máxima (kW)	4,5 @ 3694 rpm
Eficiência térmica na potência de frenagem máxima	19,37%

Fonte: Adaptado de Bueno e Oliveira (2013).

Foram consideradas cinco concentrações mássicas de glicerol (c.m.g.): 10%, 30%, 50%, 70% e 90%. Cada concentração correspondeu a um ensaio contínuo, no qual a temperatura de saída do reator variou entre 600 a 800 °C, com intervalos de 50 °C. A vazão dos reagentes era controlada de forma a manter o tempo de residência no leito em quatro segundos. Ao final de cada ensaio, o material de empacotamento do leito foi removido, secado e pesado para determinar a quantidade de carbono sólido formado.

Todos os dados experimentais foram extraídos após o sistema atingir o regime

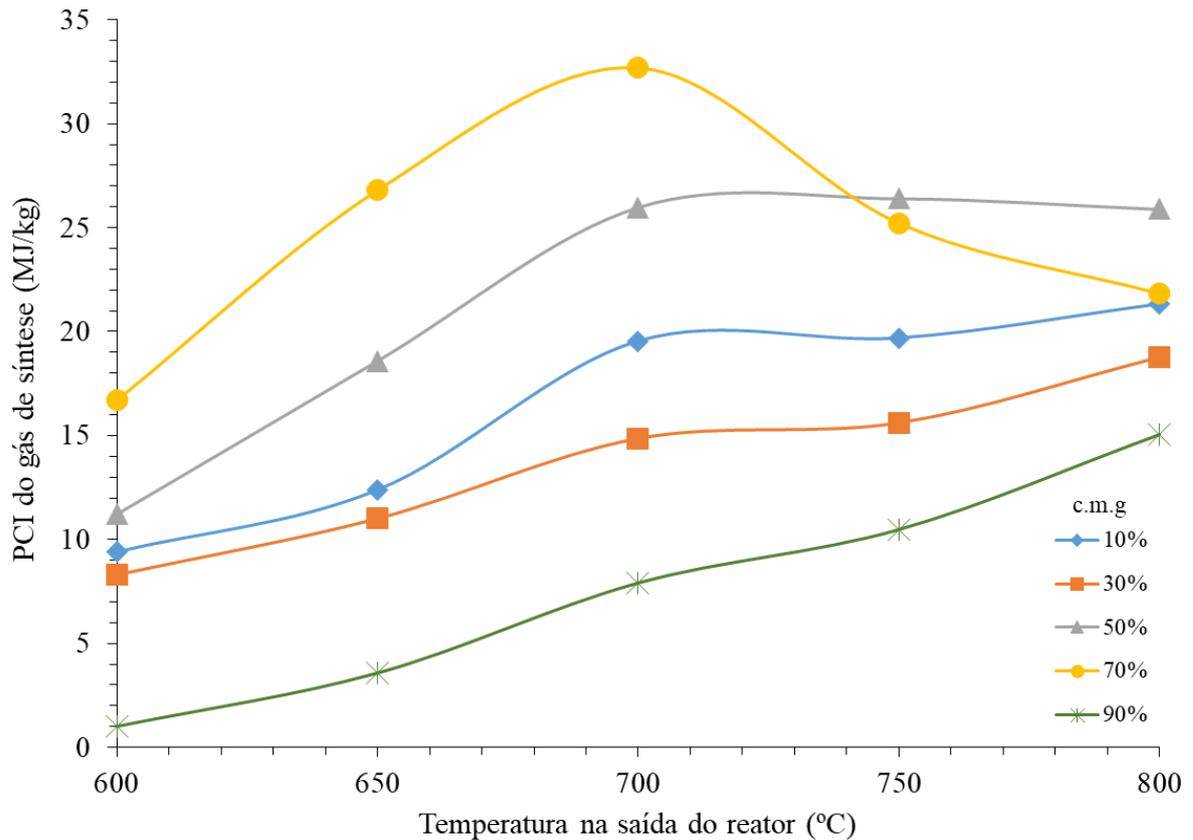
permanente, o que era constatado através dos indicadores dos sensores. A Tabela 5 lista a composição química e a Figura 10 exibe o PCI do gás de síntese seco para cada regime, o qual foi determinado pela composição molar e pelo PCI de cada componente do gás.

Tabela 5 – Composição do gás de síntese para cada regime

c.m.g. (%)	Condições de operação do reator		Concentração dos gases (% mol)				
		Temperatura na saída (°C)	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	C ₂ H ₄
10		600	30,0	25,5	29,0	15,4	0,0
		650	22,6	26,6	25,8	23,9	0,1
		700	11,2	20,2	18,8	48,5	0,3
		750	10,5	19,4	19,6	48,9	0,7
		800	9,7	18,5	18,3	50,6	2,0
30		600	24,9	26,4	42,8	5,9	0,0
		650	22,6	25,0	31,2	20,6	0,2
		700	20,4	24,5	19,7	35,2	0,2
		750	15,1	20,7	23,2	40,3	0,7
		800	7,2	17,6	26,8	46,1	2,3
50		600	20,8	32,2	38,6	7,8	0,6
		650	9,5	31,5	28,4	30,0	0,6
		700	9,2	31,0	14,5	44,0	1,4
		750	6,8	27,5	16,8	47,5	1,5
		800	4,8	19,8	19,0	54,0	2,4
70		600	13,4	39,7	33,5	11,2	2,3
		650	8,2	39,9	17,2	31,2	3,4
		700	6,7	39,0	10,6	40,4	3,4
		750	7,3	21,7	17,3	50,4	3,3
		800	5,3	16,9	24,1	50,7	3,0
90		600	45,5	4,2	50,0	0,3	0,0
		650	30,5	12,6	54,9	1,6	0,4
		700	9,5	21,4	62,6	5,1	1,5
		750	4,5	25,8	60,1	8,0	1,6
		800	1,4	24,8	52,1	15,3	6,5

Fonte: Adaptado de Bueno e Oliveira (2013).

Figura 10 – Poder calorífico inferior do gás de síntese produzido em cada regime



Fonte: Autor.

3.2 Determinação das propriedades

Yaws (1999) sugere modelar o calor específico à pressão constante de uma substância conforme a Equação 3.1:

$$\bar{c}_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (3.1)$$

Dado em $J/(\text{mol}\cdot\text{K})$. As constantes A , B , C , D , e E são os coeficientes de regressão linear, que são específicos para cada substância e estão listados na Tabela 6. Yaws (1999) recomenda ainda utilizar a Equação 3.1 para determinar os termos integrais das Equações 2.17 e 2.18. A entalpia e entropia à temperatura e pressão ambiente foram determinadas pelas entalpias de formação e entropias absolutas listadas na Tabela 7.

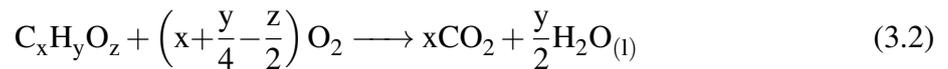
As propriedades dos hidrocarbonetos residuais foram aproximadas às do acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Essa hipótese é justificada pelo fato de diversos autores terem relatado essa substância como o principal composto intermediário e subproduto líquido dos processos de reforma de glicerol (STEIN; ANTAL, 1983; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008b; AMAN *et al.*, 2018).

Tabela 6 – Coeficientes de regressão do modelo de Yaws (1999) de substâncias selecionadas

Substância	A (J/mol.K)	B (J/mol.K ²)	C (J/mol.K ³)	D (J/mol.K ⁴)	E (J/mol.K ⁵)
C _(s)	-8,3200E-01	3,4846E-02	-1,3233E-05	-	-
CH ₄	3,4942E+01	-3,9957E-02	1,9184E-04	-1,5303E-07	3,9321E-11
CO	2,9556E+01	-6,5807E-03	2,0130E-05	-1,2227E-08	2,2617E-12
CO ₂	2,7437E+01	4,2315E-02	-1,9555E-05	3,9968E-09	-2,9872E-13
C ₂ H ₄	3,2083E+01	-1,4831E-02	2,4774E-04	-2,3766E-07	6,8274E-11
C ₂ H ₄ O _(g)	3,4140E+01	4,0020E-02	1,5634E-04	-1,6445E-07	4,7248E-11
H ₂	2,5399E+01	2,0178E-02	-3,8549E-05	3,1880E-08	-8,7585E-12
H ₂ O _(g)	3,3933E+01	-8,4186E-03	2,9906E-05	-1,7825E-08	3,6934E-12
N ₂	2,9342E+01	-3,5395E-03	1,0076E-05	-4,3116E-09	2,5935E-13
O ₂	2,9526E+01	-8,8999E-03	3,8083E-05	-3,2629E-08	8,8607E-12

Fonte: Adaptado de Yaws (1999).

Para determinar a exergia química do glicerol e do acetaldeído, foi tomada como base a reação de oxidação de uma substância geral do tipo C_xH_yO_z:



Considerando a Equação 3.2 e aplicando nela a Equação 2.19, a exergia química do glicerol e do acetaldeído foram calculadas, respectivamente, pelas seguintes expressões:

$$\bar{e}_{ch,C_2H_4O} = \bar{g}_{f,C_2H_4O} - 2\bar{g}_{f,CO_2} - 2\bar{g}_{f,H_2O_{(l)}} + 2\bar{e}_{ch,CO_2} + 2\bar{e}_{ch,H_2O_{(l)}} - \frac{5}{2}\bar{e}_{ch,O_2} \quad (3.3)$$

$$\bar{e}_{ch,C_3H_8O_3} = \bar{g}_{f,C_3H_8O_3} - 3\bar{g}_{f,CO_2} - 4\bar{g}_{f,H_2O_{(l)}} + 3\bar{e}_{ch,CO_2} + 4\bar{e}_{ch,H_2O_{(l)}} - \frac{7}{2}\bar{e}_{ch,O_2} \quad (3.4)$$

Nas Equações 3.3 e 3.4, \bar{g}_f representa a função de Gibbs de formação. Visto que na Equação 2.19 cada substância deve ser considerada a T_0 e p_0 , é coerente utilizar \bar{g}_f (MORAN *et al.*, 2011). Os valores de exergia química-padrão e função de Gibbs de formação estão contidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Exergia química-padrão, função de Gibbs de formação, entalpia de formação e entropia absoluta de substâncias selecionadas a 1 atm e 298 K

Substância	\bar{e}_{ch} (J/mol)	\bar{g}_f (J/mol)	\bar{h}_f (J/mol)	\bar{s} (J/mol.K)
C _(s)	410.260	0	0	5,74
CH ₄	831.650	-50.790	-74.850	186,16
CO	275.100	-137.150	-110.530	197,54
CO ₂	19.870	-394.380	-393.520	213,69
C ₂ H ₄	1.361.100	68.120	52.280	219,83
C ₂ H ₄ O _(g)	1.161.435*	-133.300	-166.360	250,20
C ₂ H ₄ O _(l)	1.167.135*	-127.600	-192.200	160,40
C ₃ H ₈ O _{3(l)}	1.704.175*	-477.000	-668.500	206,30
H ₂	236.100	0	0	130,57
H ₂ O _(g)	9.500	-228.590	-241.820	188,72
H ₂ O _(l)	900	-237.180	-285.830	69,95
N ₂	720	0	0	191,50
O ₂	3.970	0	0	205,03

Fonte: Adaptado de Yaws (1999), Dean (1999) e Moran *et al.* (2011).

*: Exergias químicas determinadas pelas Equações 3.3 e 3.4.

3.3 Balanço de exergia e eficiência exergetica

Na análise de exergia, foram considerados dois volumes de controle: reator e condensador. O reator foi delimitado pela entrada da câmara de evaporação, superfície externa do trocador de calor e saída do reator. O condensador foi restringido à passagem dos gases e resíduos, não contendo o banho de gelo. Os volumes de controle estão ilustrados na Figura 11.

Para determinar os balanços de exergia e as eficiências exergeticas dos volumes de controle, foram adotadas as seguintes hipóteses:

1. Ambos os volumes de controle trabalharam em regime permanente, justificável pela operação estável após 20 minutos do início da operação;
2. Perdeu-se 20% do calor dos gases de escape pelo isolamento de fibra cerâmica no reator, cuja superfície estava à temperatura ambiente;
3. Os efeitos cinéticos e gravitacionais eram insignificantes frente aos efeitos termoquímicos;
4. A solução de água e glicerol era ideal, sendo possível negligenciar a entalpia de mistura em relação aos outros termos do balanço energético. Essa mesma hipótese foi aplicada à solução de água e hidrocarbonetos residuais.
5. A água e os hidrocarbonetos residuais contidos no gás de síntese úmido condensaram completamente no condensador e o carbono sólido foi despejado disperso

na fração líquida dos resíduos. A superfície do condensador, pela qual o calor da condensação foi perdido, estava à temperatura ambiente;

6. O condensado e o gás de síntese seco saíram do condensador à temperatura de referência, tornando a exergia química prevalecente sobre a exergia física nesses pontos;
7. Os hidrocarbonetos residuais possuíam propriedades termodinâmicas equivalentes às do acetaldeído.

Considerando as hipóteses acima e aplicando a Equação 2.8 nos volumes de controle, os balanços de exergia no reator e no condensador foram expressos, respectivamente, por:

$$\dot{m}_{exh}ex_{hexh} + \dot{m}_{feed}ex_{feed} = \dot{m}_{feed}ex_{wsyn} + \dot{m}_{exh}ex_{cexh} + \dot{I}_R \quad (3.5)$$

$$\dot{m}_{feed}ex_{wsyn} = \dot{m}_{dsyn}ex_{dsyn} + \dot{m}_wex_w + \dot{m}_{tar}ex_{tar} + \dot{m}_{char}ex_{char} + \dot{I}_C \quad (3.6)$$

Aplicando a Equação 2.11 nas Equações 3.5 e 3.6, as eficiências exergéticas do reator e do condensador foram calculadas, respectivamente, por:

$$\eta_R = \frac{\dot{m}_{feed}ex_{wsyn} - \dot{m}_{loss}ex_{loss}}{\dot{m}_{exh}ex_{hexh} + \dot{m}_{feed}ex_{feed}} = 1 - \frac{\dot{m}_{exh}ex_{cexh} + \dot{m}_{loss}ex_{loss} + \dot{I}_R}{\dot{m}_{exh}ex_{hexh} + \dot{m}_{feed}ex_{feed}} \quad (3.7)$$

$$\eta_C = \frac{\dot{m}_{dsyn}ex_{dsyn}}{\dot{m}_{feed}ex_{wsyn}} = 1 - \frac{\dot{m}_wex_w + \dot{m}_{tar}ex_{tar} + \dot{m}_{char}ex_{char} + \dot{I}_C}{\dot{m}_{feed}ex_{wsyn}} \quad (3.8)$$

O índice *loss* faz referência às perdas exergéticas devido à formação do carbono fixo e vaporização da água e dos hidrocarbonetos residuais no reator.

A eficiência exergética global do sistema foi calculada por:

$$\eta_G = \eta'_R \eta_C \quad (3.9)$$

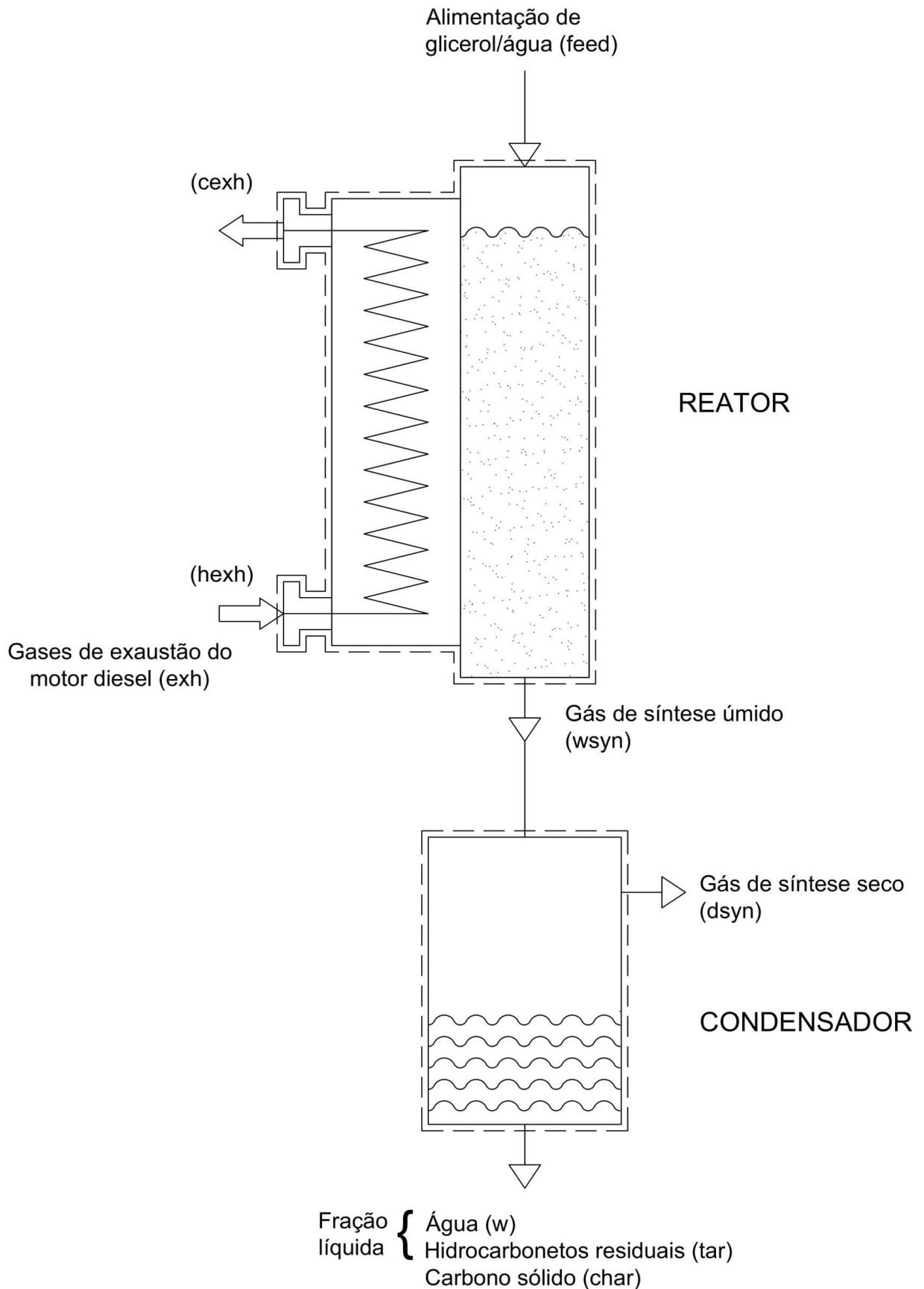
Em que η'_R foi definido como:

$$\eta'_R = \frac{\dot{m}_{feed}ex_{wsyn}}{\dot{m}_{exh}ex_{hexh} + \dot{m}_{feed}ex_{feed}} \quad (3.10)$$

A destruição de exergia para cada volume de controle foi determinada utilizando as Equações 2.9 e 2.10.

Para uma análise mais aprofundada do fluxo exergético em cada regime, detalhou-se a exergia perdida em perdas por irreversibilidades e formação de subprodutos indesejados.

Figura 11 – Diagrama dos volumes de controle com os fluxos exergéticos



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

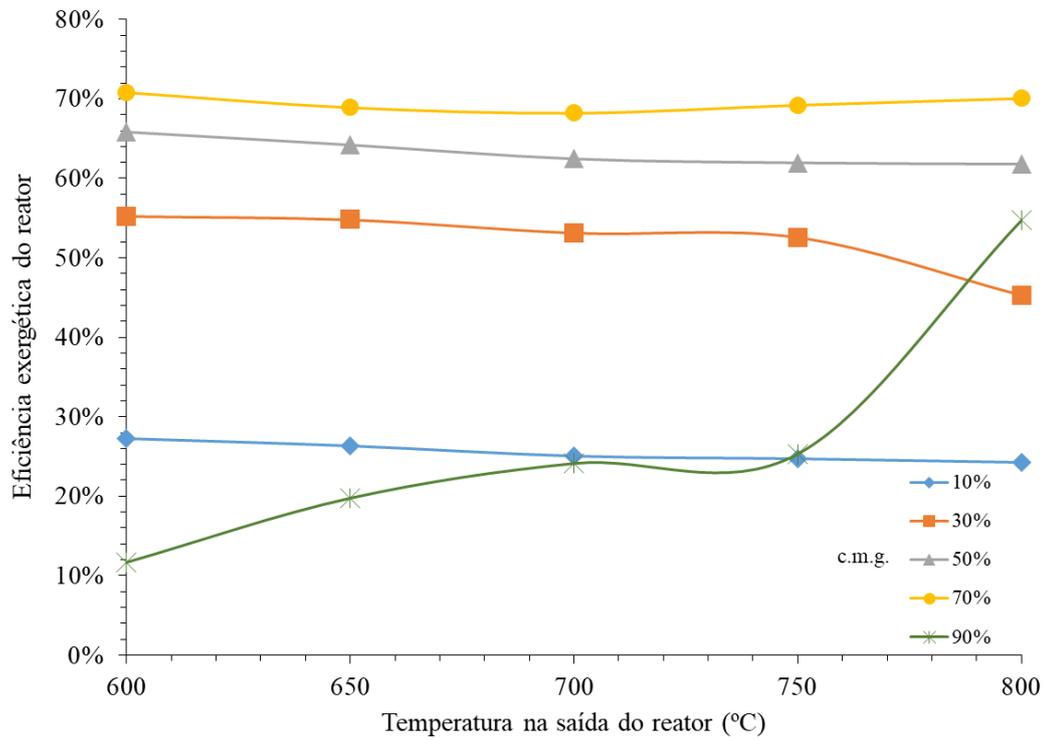
Os resultados de eficiência exergética para cada regime estão apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 12 e 13. É importante ressaltar que esses valores levam em consideração que todos os componentes gasosos do gás de síntese seco são desejáveis para produção.

Tabela 8 – Eficiência exergética do reator, condensador e global para cada regime

c.m.g.	Temperatura na saída do reator (°C)	Eficiência do reator (%)	Eficiência do condensador (%)	Eficiência global (%)
0,1	600	27,2	61,9	27,0
	650	26,3	59,8	25,9
	700	25,1	57,4	24,4
	750	24,7	55,7	23,9
	800	24,3	53,9	23,3
0,3	600	55,2	83,0	54,5
	650	54,8	83,2	53,8
	700	53,1	81,7	51,6
	750	52,6	81,0	50,8
	800	45,2	69,9	43,5
0,5	600	65,9	86,0	64,8
	650	64,2	86,7	62,6
	700	62,5	86,2	60,0
	750	62,0	85,7	59,2
	800	61,8	85,5	58,6
0,7	600	70,8	86,8	69,5
	650	68,9	87,2	66,9
	700	68,2	87,8	65,5
	750	69,2	88,5	66,0
	800	70,1	89,0	66,7
0,9	600	11,7	13,2	11,5
	650	19,7	22,4	19,4
	700	24,1	27,5	23,6
	750	25,3	28,9	24,7
	800	54,7	63,4	53,1

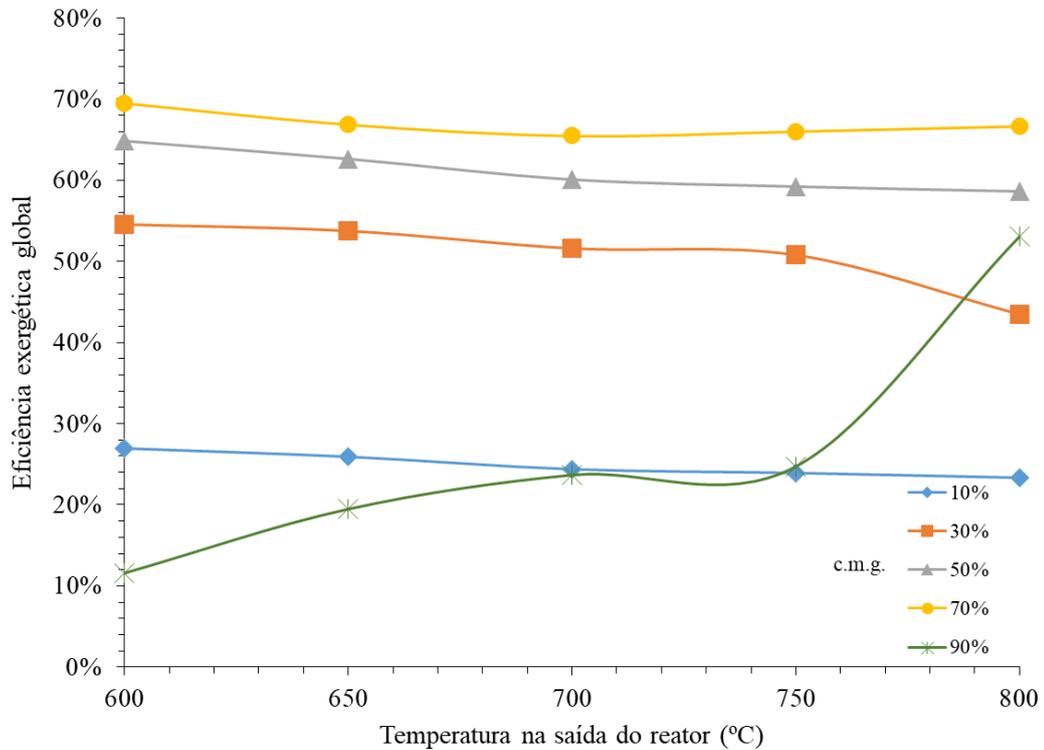
Fonte: Autor.

Figura 12 – Eficiência exergética do reator em função da temperatura de saída do reator



Fonte: Autor.

Figura 13 – Eficiência exergética global em função da temperatura de saída do reator



Fonte: Autor.

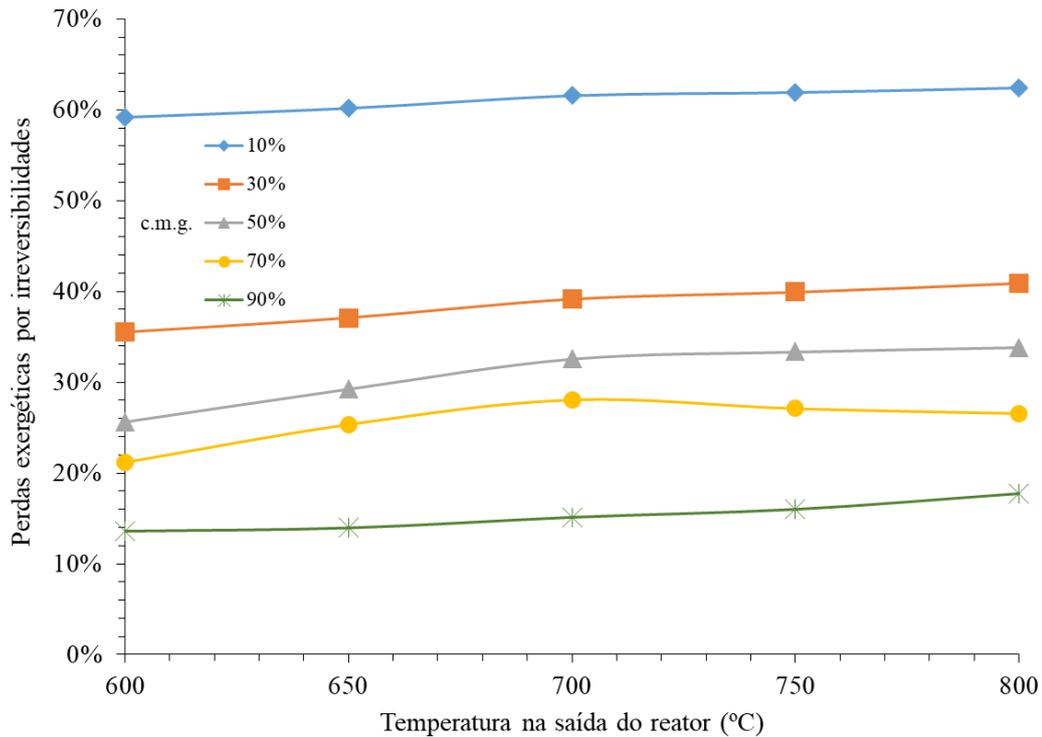
De acordo com a Tabela 8, o reator foi o equipamento mais exergeticamente ineficiente para todos os regimes analisados, o que também foi relatado na literatura para reforma a vapor e autotérmica de glicerol (HAJJAJI *et al.*, 2014b; HAJJAJI *et al.*, 2014a). Dessa forma, deve-se priorizar otimizações no reator para diminuir as perdas do processo e, conseqüentemente, melhorar a eficiência global. Exemplos de otimizações no reator são aperfeiçoamento do isolamento térmico e reaproveitamento de fluxos residuais de alta exergia (HEDAYATI *et al.*, 2016).

É possível constatar das Figuras 12 e 13 que, para os regimes com c.m.g. de 10 a 70%, a eficiência exergetica foi influenciada ligeiramente pelo aumento da temperatura de saída do reator, com exceção de uma queda de 7,3% no regime de c.m.g. de 30% entre 750 e 800 °C. Nesses regimes, a eficiência aumentou com o acréscimo de glicerol nos reagentes, atingindo máxima de 69,5% no regime de c.m.g. de 70% a 600 °C. Comparando com processos similares encontrados na literatura, esse resultado se mostrou semelhante à reforma a vapor de glicerol investigada por Hajjaji *et al.* (2014b), à reforma a vapor de metano (ZHU *et al.*, 2018) e à reforma autotérmica de glicerol (HAJJAJI *et al.*, 2014a); porém inferior à reforma a vapor de etanol (HEDAYATI *et al.*, 2016) e à reforma a seco de biogás (CRUZ *et al.*, 2018). A Figura 14 mostra que o acréscimo de água nos reagentes acentuou as perdas de exergia devido às irreversibilidades no processo, que podem ser atribuídas às reações químicas da reforma. Esse comportamento foi registrado na literatura para reforma a vapor (HAJJAJI *et al.*, 2014b) e autotérmica (HAJJAJI *et al.*, 2014a) de glicerol.

O regime com c.m.g. de 90% apresentou comportamento bastante distinto dos demais. A eficiência global se manteve abaixo de 25% entre 600 e 750 °C, saltando para acima de 50% a 800 °C. Segundo Bueno e Oliveira (2013), a gaseificação a baixas temperaturas nesse regime é ineficiente devido a alta formação de subprodutos não-gasosos. As Figuras 15 e 16 exibem, respectivamente, o percentual de perda de exergia por formação de carbono fixo e hidrocarbonetos residuais.

Observa-se que as perdas de exergia por formação de carbono fixo aumentaram com o acréscimo da c.m.g. e decréscimo da temperatura na saída do reator. Essas perdas, entretanto, representam menos de 8% da exergia de entrada em todos os regimes. As perdas de exergia por formação de hidrocarbonetos residuais são praticamente nulas para os regimes com c.m.g. de 10 a 70%. Por outro lado, para o regime com 90% de glicerol em massa, essas perdas representam 55 a 66% da exergia de entrada entre 600 e 750 °C. A 800 °C, esse percentual cai para cerca de 25%.

Figura 14 – Percentual global da exergia de entrada perdido pela ocorrência de irreversibilidades

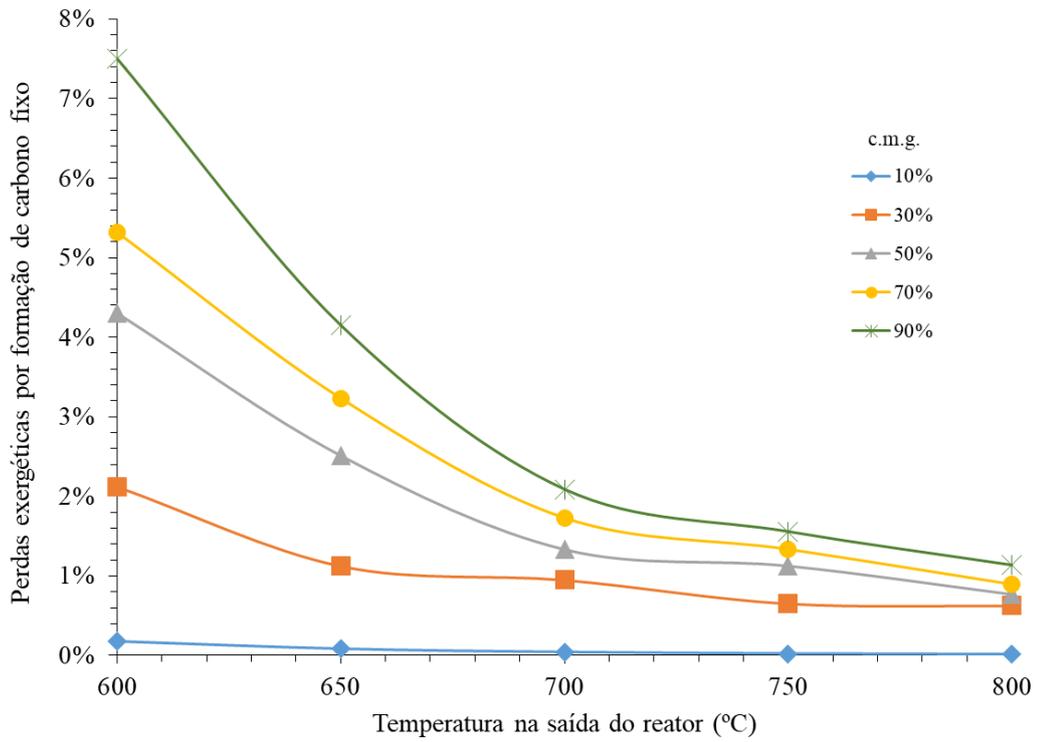


Fonte: Autor.

Dessa forma, pode-se afirmar que a baixa eficiência exergética para o regime com c.m.g. de 90% abaixo de 750 °C é decorrente, primariamente, da alta formação de hidrocarbonetos residuais. A princípio, é esperado que a eficiência nesse regime suba com o aumento da temperatura na saída do reator. Todavia, temperaturas acima de 800 °C não são facilmente atingíveis em reatores de recuperação de calor, visto que este calor é reaproveitado de outros processos, além de aumentarem os custos dos equipamentos para resistirem às temperaturas mais altas.

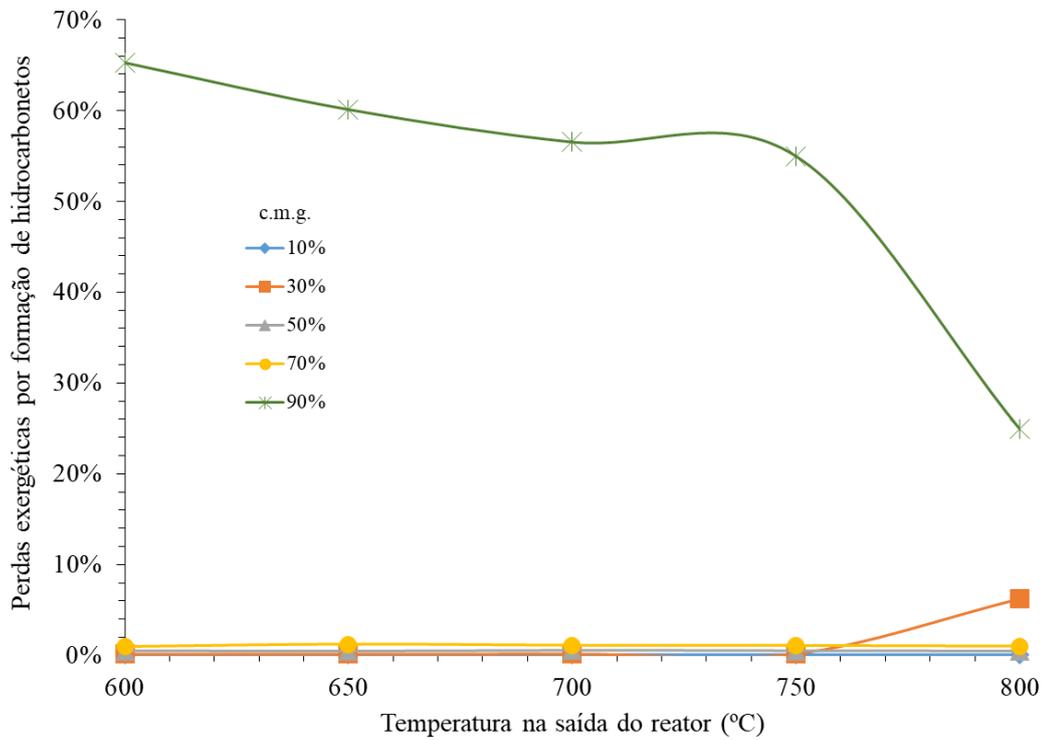
Vale salientar que o regime de maior eficiência exergética não é necessariamente o mais recomendável para operação industrial, pois é essencial considerar o poder calorífico do gás de síntese produzido, visto que sua principal aplicação é a combustão para gerar energia. Dessa forma, dentre os regimes analisados, é recomendado utilizar 70% em massa de glicerol nos reagentes e manter a temperatura na saída do reator em 700 °C. Com esses parâmetros, é possível produzir um gás de síntese de alto PCI, rico em hidrogênio e metano, em um reator de recuperação de calor sob um processo de alta eficiência exergética, ou seja, que otimiza os insumos e reduz as perdas. O diagrama de Sankey para esse regime está exibido na Figura 17.

Figura 15 – Percentual global da exergia de entrada perdido pela formação de carbono fixo



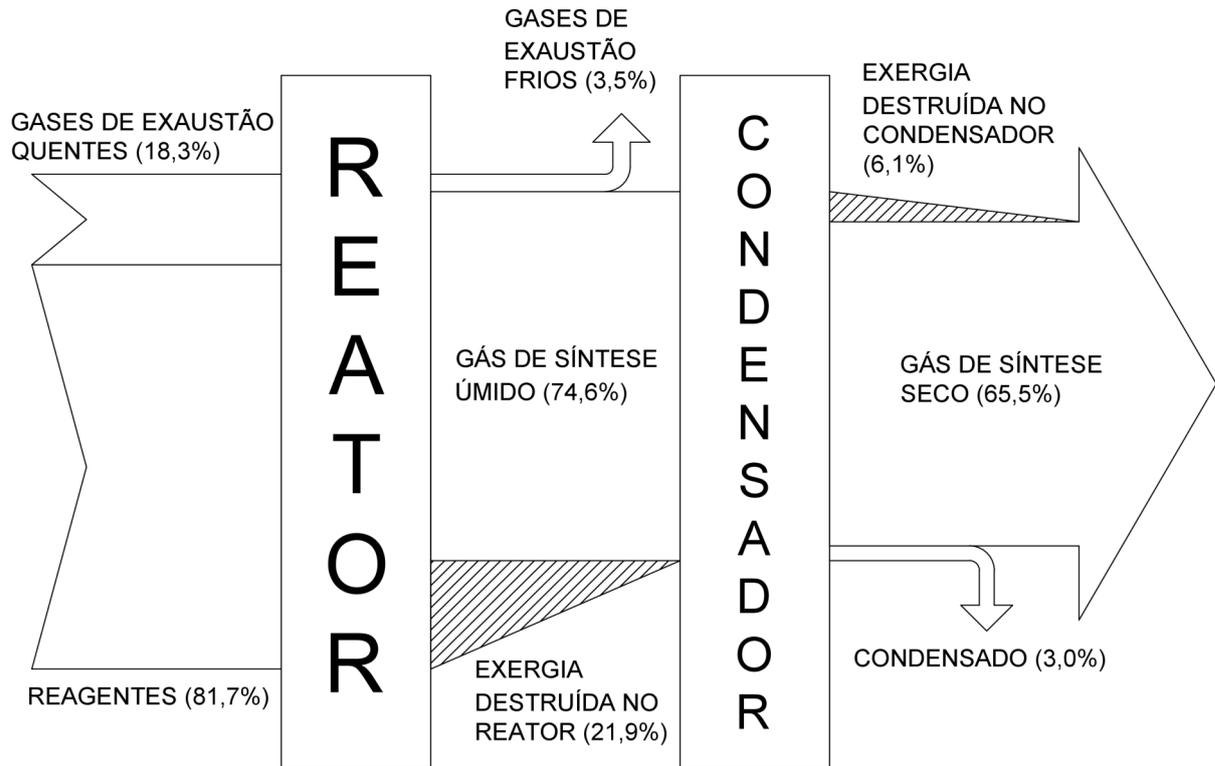
Fonte: Autor.

Figura 16 – Percentual global da exergia de entrada perdido pela formação de hidrocarbonetos residuais



Fonte: Autor.

Figura 17 – Diagrama de Sankey para o regime com c.m.g. de 70% e temperatura 700 °C



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

O processo de reforma a vapor de glicerol em um reator de recuperação de calor de leixo fixo foi analisado em relação à exergia. A eficiência exergética do processo foi investigada sob a influência da concentração de glicerol nos reagentes e da temperatura de saída do reator. As perdas de exergia foram descritas em termos de irreversibilidades termodinâmicas e formação de subprodutos indesejáveis.

A eficiência exergética máxima atingida foi de 69,5% com c.m.g. de 70% a 600 °C, resultado comparável a outros sistemas de reforma encontrados na literatura. Entretanto, esse regime produziu um gás de síntese com baixo teor de hidrogênio (11,2%mol), resultando em um poder calorífico inferior de 16,7 MJ/kg. Trabalhando-se com a mesma concentração de glicerol, porém com temperatura de 700 °C, foi possível produzir um gás de síntese com praticamente o dobro do PCI (32,7 MJ/kg) com eficiência exergética global de 65,5%, apenas 4% a menos do que o regime a 600 °C. Dessa forma, para uma aplicação industrial desse sistema, é recomendado manter a concentração mássica de glicerol nos reagentes em 70% e a temperatura de saída do reator em 700 °C.

Foi observado também que, para os regimes com c.m.g. de até 70%, a ocorrência de irreversibilidades no reator foi o fator que mais provocou perdas exergéticas no processo, sendo bastante favorecida por maiores concentrações de água nos reagentes e levemente acentuada por maiores temperaturas na saída do reator, o que está de acordo com relatos de autores que investigaram processos similares. Nos regimes com c.m.g. de 90%, a baixa eficiência exergética a temperaturas até 750 °C foi decorrente, primariamente, da alta formação de hidrocarbonetos residuais. Essa formação diminuiu a 800 °C e, conseqüentemente, a eficiência global atingiu 53,1%. As irreversibilidades no condensador e a formação de água e carbono fixo pouco influenciaram nas perdas exergéticas do processo.

Tendo em vista os comentários acima e dado que um reator de recuperação de calor dificilmente trabalha com temperaturas acima de 800 °C, o foco de otimizações do processo deve ser a performance do reator. O aperfeiçoamento do isolamento do reator para evitar perdas térmicas e a introdução de um catalisador inerte são alternativas para reduzir as irreversibilidades inerentes às reações químicas da reforma.

REFERÊNCIAS

- ABÁNADES, A.; RUBBIA, C.; SALMIERI, D. Thermal cracking of methane into hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 8491–8496, 2013.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1097–1100, 2008.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 2, p. 233–271, 2007.
- AGARWAL, A. K.; GUPTA, J. G.; DHAR, A. Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 113–149, 2017.
- ALCÂNTARA *et al.* Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass & Bioenergy**, v. 18, p. 515–527, 2000.
- AMAN, D. *et al.* Comparing nickel and cobalt perovskites for steam reforming of glycerol. **Molecular Catalysis**, v. 452, p. 60–67, 2018.
- ANP. **Informações de mercado**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- ANP. **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- ANUAR, M. R.; ZUHAIIRI, A. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: a critical review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208–223, 2016.
- AUTHAYANUN, S. *et al.* Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 267–275, 2011.
- BLUHM, K. *et al.* Toxicological and ecotoxicological potencies of biofuels used for the transport sector—a literature review. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7381, 2012.
- BUENO, A. V.; OLIVEIRA, M. L. M. Glycerol steam reforming in a bench scale continuous flow heat recovery reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 32, p. 13991–14001, 2013.
- BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 2956–2960, 2008.
- CHEN, H. *et al.* A comparative study on hydrogen production from steamglycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 779–788, 2011.

- CORNEJO, A. *et al.* Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: a critical review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1400–1413, 2017.
- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v. 418, p. 964–967, 2002.
- CRUZ, P. L. *et al.* Exergy analysis of hydrogen production via biogas dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 11688–11695, 2018.
- DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. 15. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- DIAS, F. P. F. **Reforma de glicerol em um reator de recuperação de calor de leito fixo e fluxo contínuo: Análise de exergia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- DINCER, I. Environmental and sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems. **International Journal of Energy Research**, v. 31, p. 29–55, 2007.
- EIA. **Annual Energy Outlook 2018**. Washington DC: U.S. Energy Information Administration, 2018.
- ESCAPA, A. *et al.* Hydrogen production from glycerol in a membrane less microbial electrolysis cell. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 4612–4618, 2009.
- FERNÁNDEZ, Y. *et al.* 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**, v. 88, n. 2, p. 155–159, 2010.
- FRANCO, C. **Glicerina, loira fatal: o mercado brasileiro e as perspectivas**. BiodieselBR, 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/%20revista/029/loira-fatal.htm>>. Acesso em: 21 mar. 2018.
- GRAHAM-ROWE, D. Agriculture: Beyond food versus fuel. **Nature**, v. 747, p. S6–S8, 2011.
- GUO, S. *et al.* Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 5559–5568, 2012.
- HAAS, M. J. *et al.* A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671–678, 2006.
- HAJJAJI, N.; BACCAR, I.; PONS, M. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming. **Renewable Energy**, v. 71, p. 368–380, 2014.
- HAJJAJI, N. *et al.* A comprehensive energy-exergy-based assessment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming. **Energy**, v. 64, p. 473–483, 2014.
- HEDAYATI, A. *et al.* Experimental and exergy evaluation of ethanol catalytic steam reforming in a membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 268, p. 68–78, 2016.

- HUBER, G. W.; SHABAKER, J. W.; DUMESIC, J. A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. **Science**, v. 300, p. 2075–2077, 2003.
- KIM, D. H. *et al.* Natural inducement of hydrogen from food waste by temperature control. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 10–10673, 2011.
- KOTAY, S. M.; DAS, D. Biohydrogen as a renewable energy resource-prospects and potentials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 258–263, 2008.
- LEONARD, C. **Not a tiger, but maybe a chicken in your tank**. The Washington Post, 2016. Disponível em: <<http://www.washingtonpost.com/wp-dyn/content/article/2007/01/02/AR2007010201057.html>>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- LIN, K. H. *et al.* Hydrogen production in steam reforming of glycerol by conventional and membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 13770–13776, 2012.
- LIN, L. *et al.* Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, p. 1020–1031, 2011.
- MAY, A. *et al.* Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 751–759, 2010.
- MCCOY, M. Unlikely impact: Growth of biodiesel has big implications for the oleochemical industry. **Chemical & Engineering News**, v. 83, p. 19–20, 2005.
- MONTEIRO, M. R. *et al.* Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, 2018.
- MORAN, M. J. *et al.* **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- NATERER, G. F. *et al.* Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermo-chemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6849–6857, 2008.
- PAGE, S.; KRUMDIECK, S. System-level energy efficiency is the greatest barrier to development of the hydrogen economy. **Energy Policy**, v. 37, p. 3325–3335, 2009.
- POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8912–8920, 2010.
- RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy and Sustainable Development**, v. 31, p. 24–49, 2016.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SCHWENGBER, C. A. *et al.* Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259–266, 2016.

SOGUT, Z.; ILTEN, N.; OTKAY, Z. Energetic and exergetic performance evaluation of the quadruple-effect evaporator unit in tomato paste production. **Energy**, v. 35, p. 3821–3826, 2010.

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

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. New York: Hemisphere, 1988.

TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRAH, M. M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 2697–2711, 2004.

TODIC, B. N.; NIKACEVIK, N.; BUKUR, D. B. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. **Catalysis Today**, v. 261, p. 28–39, 2016.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. A. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4476–4483, 2008.

VALLIYAPPAN, T. *et al.* Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Renewable Energy**, v. 49, p. 59–67, 2008.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I: A study of the biodiesel purity and yield. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1724–1733, 2006.

WANG, X. *et al.* Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10252–10256, 2010.

WANG, Y. *et al.* Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, p. 107–112, 2006.

WU, G. *et al.* Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 277–285, 2014.

YAWS, C. L. **Chemical properties handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999.

YOON, S. J. *et al.* Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1227–1232, 2010.

ZHU, L. *et al.* Comparative exergy analysis between liquid fuels production through carbon dioxide reforming and conventional steam reforming. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 88–98, 2018.