

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO GLICEROL
PARA A PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO E
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE COGERAÇÃO NA
INDÚSTRIA DE BIODIESEL**

Autor: Túlio Augusto Zucareli de Souza

Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez

Co-orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Itajubá, Agosto de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO GLICEROL
PARA A PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO E
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE COGERAÇÃO NA
INDÚSTRIA DE BIODIESEL**

Autor: Túlio Augusto Zucareli de Souza

Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez

Co-orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Itajubá, Agosto de 2019

AGRADECIMENTOS

Ao professor Christian Coronado pela orientação durante o desenvolvimento da dissertação e pelas demais oportunidades oferecidas no âmbito acadêmico. Ao professor José Luz pela co-orientação e pela sugestão do tema de pesquisa. Aos colegas do GETEC Gabriel, Roberto, Tatiane, Eudes, Rudy, Raúl, Thiago e César pela amizade e pela troca de experiências. À minha família pelo suporte. À CAPES pela concessão de bolsa acadêmica que permitiu a realização desta dissertação.

RESUMO

DE SOUZA, T. A. Z. (2019), Valorização energética do glicerol para a produção de biohidrogênio e utilização da técnica de cogeração na indústria de biodiesel, Itajubá, 90p, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

A crescente produção de biodiesel no Brasil e no mundo tem gerado um excesso de glicerol, cujos preços têm se tornado cada vez menores. A grande quantidade deste subproduto somada a seu decrescente valor econômico tem tornado a valorização energética do glicerol objeto de vários estudos, o que pode configurar uma opção de suprimento energético para a própria indústria de biodiesel por meio da chamada técnica de cogeração. Neste contexto, a viabilidade do suprimento de eletricidade e calor em uma planta de produção de biodiesel por meio de glicerol foi avaliada. Para tal, uma usina de biodiesel previamente simulada por Galarza (2017) foi utilizada para estimar a quantidade de glicerol e a demanda energética a serem aplicadas na simulação dos processos de queima e reforma a vapor do glicerol, ambos por meio do software computacional Aspen HYSYS™. Em seguida, o potencial de geração elétrica por meio de uma célula a combustível de óxido sólido foi avaliado por meio de modelagem matemática por meio do software MATLAB™. Por fim, uma análise econômica foi utilizada para avaliar a viabilidade da configuração proposta em um sistema real. Foi constatado que, embora a células de óxido sólido tenha apresentado ótimo potencial de conversão energética do gás de reforma, sendo capaz de gerar os 5,8 kW de eletricidade necessários, o aspecto econômico ainda se apresenta como uma dificuldade para a implementação de sistemas similares em situações reais. Tanto o custo de produção de hidrogênio quanto o custo final de eletricidade se mantiveram acima do valor de mercado, sendo a eletricidade, para todos os cenários, gerada a mais de 0,40 USD/kWh contra um valor médio de 0,12 USD/kWh praticado pela concessionária.

Palavras-chave: **biodiesel; glicerol; cogeração; biohidrogênio; células a combustível.**

ABSTRACT

DE SOUZA, T. A. Z. (2019), Valorização energética do glicerol para a produção de biohidrogênio e utilização da técnica de cogeração na indústria de biodiesel, Itajubá, 90p, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

The increase in the biodiesel production in Brazil and in the world is generating a glycerol oversupply, making its prices to plummet down. The growing quantities of this by-product, along with its decreasing economic value is making the energetic valorization of glycerol object of several studies, which can configure an option for supplying the energy demanded by the biodiesel industry through the so-called cogeneration technique. In this context, the viability of supplying both electricity and heat from glycerol in a biodiesel production facility was assessed. For this, a biodiesel facility previously simulated by Galarza (2017) was used to estimate the quantity of glycerol and the energy demand to be considered in the simulation of the glycerol combustion and steam reforming, both through Aspen HYSYSTM software. Afterwards, the potential for electricity generation by using of a solid oxide fuel cell was evaluated through mathematical modelling using MATLABTM software. Finally, an economical analysis was used in order to evaluate the viability of the proposed configuration in a real system. It was found that, although the solid oxide fuel cell has presented high potential for electricity generation from the reform gas, being able to generate the 5,8 kW of demanded electricity, the economic aspect still pose a major barrier to the implementation of similar systems in real applications. Both the hydrogen and electricity production costs remained above market values for all scenarios, as the electricity was generated at values higher than 0,40 USD/kWh while the average value in the market is 0,12 USD/kWh.

Keywords: biodiesel; glycerol; cogeneration; biohydrogen; fuel cells;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Aproveitamento energético do glicerol na indústria de biodiesel.....	3
Figura 2.1: Lâmpadas a óleo de diferentes épocas e culturas.....	6
Figura 2.2: Reação genérica de transesterificação.....	8
Figura 2.3: Etapas da transesterificação básica: a) mistura óleo-álcool-catalisador; b) separação do biodiesel não lavado (acima) e glicerol bruto (abaixo); c) lavagem do biodiesel (acima) com água destilada (abaixo).....	10
Figura 2.4: Comportamento dos preços de óleos vegetais no Brasil.....	15
Figura 2.5: Estrutura molecular do ácido linoleico.....	16
Figura 2.6: Exemplo de triglicerídeo composto por ácidos graxos de diferentes níveis de saturação.....	17
Figura 3.1: Composição química do glicerol: a) empírica; b) molecular; c) estrutural.....	18
Figura 3.2: Principais contribuintes para a produção de glicerol.....	21
Figura 3.3: Produção mensal de biodiesel no Brasil ao longo dos anos.....	21
Figura 3.4: Produção anual de biodiesel e glicerol no mundo.....	22
Figura 3.5: Destinação final do glicerol.....	23
Figura 4.1: Divisão de combustíveis na cogeração por segmento de atividade.....	35
Figura 4.2: Esquematização da cogeração <i>topping</i> e <i>bottoming</i> (adaptada).....	38
Figura 4.3: Evolução da cogeração no Brasil.....	41
Figura 4.4: Evolução da biomassa na cogeração no Brasil.....	41
Figura 4.5: Configuração simplificada de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC).....	42
Figura 5.1: Etapas gerais da transesterificação de um triglicerídeo. TG – triglicerídeo, DG – diglicerídeo, MG – monoglicerídeo, M – metanol, ME – metil éster, G – glicerol.....	47
Figura 5.2: Comportamento qualitativo genérico da transesterificação.....	48
Figura 5.3: Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema convencional de geração de vapor.....	50
Figura 5.4: Esquema do reformador de glicerol simulado.....	55

Figura 6.1: Predominância da taxa de reação da SOFC como fator limitante.....	69
Figura 6.2: Influência da área de reação da SOFC sobre a geração de eletricidade.....	71
Figura 6.3: Variação dos custos de produção de biodiesel de acordo com variáveis econômicas.....	74
Figura 6.4: Variação dos custos de produção de glicerol de acordo com variáveis econômicas.....	75
Figura 6.5: Variação dos custos de produção de vapor de acordo com variáveis econômicas.....	76
Figura 6.6: Variação dos custos de produção de hidrogênio de acordo com variáveis econômicas.....	77
Figura 6.7: Variação dos custos de produção de eletricidade de acordo com variáveis econômicas.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Especificação resumida do biodiesel no Brasil.....	13
Tabela 2.2: Propriedades do biodiesel produzido a partir de várias matérias-primas.....	14
Tabela 2.3: Produção de biodiesel por matéria-prima no Brasil.....	14
Tabela 2.4: Abreviação e nomenclatura de alguns ácidos graxos.....	16
Tabela 2.5: Composição de triglicerídeos de um óleo de soja comum.....	17
Tabela 3.1: Características dos principais tipos de glicerol.....	19
Tabela 3.2: Composição e propriedades de gliceróis obtidos a partir de óleo de soja.....	20
Tabela 4.1: Resumo dos principais acionadores primários aplicados a cogeração.....	37
Tabela 4.2: Valores para os coeficientes X e Fc% para classificação de cogeração.....	40
Tabela 4.3: Características dos principais tipos de células a combustível.....	43
Tabela 5.1: Estimativa das principais propriedades das substâncias envolvidas na simulação computacional.....	46
Tabela 5.2: Parâmetros empregados na simulação de Galarza.....	49
Tabela 5.3: Parâmetros termodinâmicos resultantes da modelagem da planta de biodiesel.....	51
Tabela 5.4: Condições consideradas na simulação da reforma a vapor do glicerol.....	54
Tabela 5.5: Parâmetros adotados para a modelagem da SOFC.....	56
Tabela 5.6: Custos associados aos insumos para produção de biodiesel.....	61
Tabela 5.7: Valores para cálculos do custo com gás natural.....	62

Tabela 6.1: Propriedades termodinâmicas obtidas para o processo de reforma a vapor.....	64
Tabela 6.2: Composição e quantidade de gás proveniente da reforma a vapor do glicerol.....	65
Tabela 6.3: Demandas de eletricidade, calor e arrefecimento na instalação.....	66
Tabela 6.4: Demanda energética total para produção de biodiesel e reforma do glicerol.....	67
Tabela 6.5: Investimento necessário com os principais componentes da planta.....	74

TERMINOLOGIA

CARACTERES LATINOS

- A_r – Área de reação [m²]
 C_{arref} – Arrefecimento total necessário [kW]
 C_{bio} – Custo de produção do biodiesel [USD/kWh]
 $C_{c,GN}$ – Custo de consumo do gás natural [USD/kWh]
 $C_{d,GN}$ – Custo de demanda do gás natural [USD/kWh]
 C_{gli} – Custo de produção do glicerol [USD/kWh]
 C_{GN} – Custo de consumo do gás natural [USD/kWh]
 c_{H_2} – Concentração de hidrogênio [kg/m³]
 C_{H_2} – Custo de produção de hidrogênio [USD/kWh]
 $C_{H_3PO_4}$ – Custo do ácido fosfórico [USD/kWh]
 $C_{inv,cald}$ – Custo de investimento da caldeira [USD]
 C_{inv,H_2} – Investimento no sistema de geração de hidrogênio [USD]
 $C_{inv,Pla}$ – Custo de investimento na planta de biodiesel [USD]
 $C_{inv,SOFC}$ – Investimento com a célula a combustível [USD]
 $C_{inv,sup}$ – Investimento no queimador suplementar [USD]
 $C_{man,bio}$ – Custo de manutenção da planta de biodiesel [USD/kWh]
 C_{man,H_2} – Custo com manutenção do sistema de geração de hidrogênio [USD/kWh]
 $C_{man,vap}$ – Custo de manutenção do sistema de geração de vapor [USD/kWh]
 C_{met} – Custo do metanol [USD/kWh]
 C_{NaOH} – Custo do hidróxido de sódio [USD/kWh]
 C_{oil} – Custo do óleo de soja [USD/kWh]
 $C_{opr,bio}$ – Custo de operação da planta de biodiesel [USD/kWh]
 $C_{p,água}$ – Calor específico da água [kJ/kgK]
 C_{SOFC} – Custo de produção de eletricidade a partir da célula a combustível [USD/kWh]
 C_{vap} – Custo de produção do vapor [USD/kWh]
 D_{Ak} – Coeficiente de difusão de Knudsen [m²/s]
 D_i^{eff} – Coeficiente de difusão efetivo [m²/s]
 d_p – Diâmetro do poro [μm]
 E_{bio} – Potência contida no biodiesel [kW]
 E_{cald} – Potência operada pela caldeira [kW]
 E_e – Energia da utilidade eletromecânica [kW]
 E_f – Energia da fonte [kW]
 $E_{gli,queimado}$ – Potência contida no glicerol queimado [kW]
 $E_{gli,reforma}$ – Potência contida no glicerol reformado [kW]
 E_{GN} – Potência contida no gás natural [kW]
 E_{H_2} – Potência contida no hidrogênio [kW]
 $E_{processos}$ – Calor exigido pelos processos [kW]

E_{SOFC} – Eletricidade produzida pela célula a combustível [kW]
 E_{SOFC,H_2} – Potência do hidrogênio consumido pela célula a combustível [kW]
 E_{sup} – Potência suplementar eventualmente necessária [kW]
 E_t – Energia da utilidade calor [kW]
 E_{Th} - Tensão teórica da célula a combustível [V]
 $F_{p_{bio}}$ – Fator de ponderação do biodiesel [-]
 F – Constante de Faraday [A.s/mol]
 f – Fator de anuidade [-]
 $FC\%$ - fator para cálculo de cogeração qualificada [-]
 $F_{p_{cala}}$ – Fator de ponderação da caldeira [-]
 H – Horas de operação por ano [h]
 i_{cell} – Corrente operada pela célula [A]
 i_{dens} – Densidade de corrente [A/m²]
 i_{max} – Corrente máxima produzida pela célula a combustível [A]
 j_{0a} – Densidade de troca de corrente do anodo [A/m²]
 j_{0c} – Densidade de troca de corrente do catodo [A/m²]
 \dot{J}_{H_2} – Difusividade do hidrogênio [kg/m².s]
 M_i – Massa molecular do componente i [kg/kmol]
 n – Número de elétrons trocados na reação [-]
 $n_{paralelo}$ – Número de células em paralelo [-]
 P_C – Pressão crítica [kPa]
 PCI_{bio} – Poder calorífico inferior do biodiesel [kJ/kg]
 PCI_{gli} – Poder calorífico inferior do glicerol [kJ/kg]
 p_{H_2} – Pressão parcial do hidrogênio [kPa]
 p_{H_2O} – Pressão parcial da água [kPa]
 P_{SOFC} – Pressão da célula a combustível [kPa]
 P_{vap} – Pressão do vapor [kPa]
 P_{VP} – Pressão de vapor [kPa]
 R – Constante do gás perfeito [kJ/kg.K]
 \bar{R} – Constante universal do gás perfeito [kJ/kmol.K]
 $r_{BRL/USD}$ – Razão real/dólar [-]
 R_{H_2} – Capacidade de reação de hidrogênio da célula [kg/m².s]
 R_{tot} – Resistência total da célula a combustível [Ω]
 T_C – Temperatura crítica [°C]
 T_e – Ponto de ebulição normal [°C]
 T_f – Ponto de fusão [°C]
 T_r – Temperatura reduzida [-]
 T_{SOFC} – Temperatura da célula a combustível [°C]
 T_{vap} – Temperatura do vapor [°C]
 V_C – Volume crítico [m³/kg]
 V_{cell} – Tensão da célula [V]
 \dot{V}_{GN} – Vazão volumétrica de gás natural [Nm³/mês]
 \dot{V}_{H_2} – Vazão volumétrica de hidrogênio [Nm³/h]
 V_R – Volume operado pelo reator [m³]

W_{arref} – Trabalho da bomba para arrefecimento [kW]
 W_{ele} – Potência elétrica consumida [kW]
 \dot{W}_{SOFC} – Potência da célula a combustível [kW]
 x – Distância [m]
 X – fator para cálculo de cogeração qualificada [-]
 y_{H_2} – Fração mássica de hidrogênio [-]
 Z_C – Fator crítico de compressibilidade [-]

CARACTERES GREGOS

$\Delta T_{m\acute{a}x}$ – Máxima variação de temperatura permitida [°C]
 α_a – Coeficiente de transferência de carga do anodo [-]
 α_c – Coeficiente de transferência de carga do catodo [-]
 δ_a – Espessura do anodo [mm]
 δ_c – Espessura do catodo [mm]
 δ_e – Espessura do eletrólito [mm]
 η_{TC} – Eficiência de troca de calor [-]
 η_{act} – Perdas de ativação [V]
 η_{conc} – Perdas de concentração [V]
 η_{ohm} – Perdas ôhmicas [V]
 $\rho_{\acute{a}gua}$ – Massa específica da água [kg/m³]
 $\rho_{\acute{o}leo}$ – Massa específica do óleo [kg/m³]
 ρ_{o,H_2} – Densidade do hidrogênio [kg/m³]
 ΔG° – Energia de formação de Gibbs [kJ/kg.K]
 ΔH°_f – Entalpia de formação [kJ/kg]
 ε – Porosidade [-]
 τ – Tortuosidade [-]
 ω – Fator acêntrico [-]

ABREVIACOES

1,3-PD – 1,3-propanediol
AFC – Célula a combustível alcalina
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
CHP – *Combined Heat and Power*
DMFC – Célula a combustível de metanol direto
ETE – Estação de tratamento de esgoto
FFA – Ácidos graxos livres
FPSO – Plataforma flutuante de petróleo
MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido
MME – Ministério de Minas e Energia
PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico
PCI – Poder calorífico inferior

PEMFC – Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

PHA – Polihidroxialconato

PNPB – Programa Nacional de Produção de Uso do Biodiesel

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido

STO – Óxido de estanho sulfatado

SZA – Zircônia sulfatada sobre alumina

TAG – Triacilglicerol

WZA – Zircônia-alumina dopada com tungstênio

YSZ – Zircônia estabilidade com ítria

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	3
1.2 Objetivos específicos	4
1.3 Estrutura da dissertação	4
CAPÍTULO 2 – A INDÚSTRIA DE BIODIESEL	6
2.1 Histórico do uso de bio-óleos como combustíveis e surgimento do biodiesel	6
2.2 Processos de produção de biodiesel	8
2.2.1 Transesterificação básica	8
2.2.2 Transesterificação ácida	10
2.2.3 Transesterificação enzimática	11
2.2.4 Transesterificação supercrítica	11
2.3 Histórico e estado atual da legislação sobre biodiesel no Brasil	12
2.4 Matérias-primas e características da produção no Brasil	13
2.5 Caracterização dos óleos vegetais	15
CAPÍTULO 3 – GLICEROL: APLICAÇÕES E VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA	18
3.1 Caracterização físico-química	18
3.2 Aspectos econômicos	20
3.3 Aplicações do glicerol	22
3.3.1 Alimentação animal	23
3.3.2 1,3-propanediol	23
3.3.3 Ácido cítrico	24
3.3.4 Polihidroxialcanoatos (PHAs)	24
3.3.5 Lipídios	25
3.3.6 Etanol	25
3.3.7 Energia térmica a partir de combustão	26
3.4 Hidrogênio	27
3.4.1 Reforma a vapor	27
3.4.2 Oxidação parcial	28
3.4.3 Reforma autotérmica	29
3.4.4 Reforma em fase líquida	29
3.4.5 Reforma supercrítica	30
3.4.6 Reforma seca	30

3.4.7 Pirólise.....	31
3.4.8 Processos biológicos	32
CAPÍTULO 4 – COGERAÇÃO E CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs)	33
4.1 Cogeração	33
4.1.1 Combustível empregado e tipo de consumidor	33
4.1.2 Acionador primário	36
4.1.3 Forma de energia prioritária.....	38
4.1.4 Legislação brasileira e cogeração no Brasil	38
4.2 Células a combustível e as SOFCs	42
CAPÍTULO 5 – MODELAGEM MATEMÁTICA E ECONÔMICA	44
5.1 Modelagem da planta de biodiesel realizada por Galarza (2017).....	44
5.1.1 Resultados obtidos por Galarza (2017)	49
5.1.2 Modificações no projeto original	52
5.2 Modelagem da reforma a vapor	53
5.3 Modelagem da SOFC.....	56
5.4 Análise econômica	60
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS	64
6.1 Resultados da simulação da reforma a vapor usando o Aspen HYSYS V11™ ...	64
6.2 Demanda energética.....	65
6.2.1 Eletricidade para arrefecimento	66
6.2.2 Eletricidade para agitação no reator de transesterificação	66
6.2.3 Demanda energética total	67
6.3 Modelagem da SOFC.....	67
6.4 Análise econômica	71
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICE A	95

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel vem aumentando ao redor do mundo todo, o que se deve a fatores como preocupação ambiental e a potencial escassez de combustíveis fósseis no futuro. O processo mais comum pelo qual o biodiesel é produzido, conhecido como transesterificação, produz glicerol juntamente com este combustível renovável. Apesar de se tratar de uma fonte de energia em potencial, os preços do glicerol têm caído substancialmente nos últimos anos, resultado da oferta cada vez maior. Este cenário torna imprescindível a busca por opções capazes de lidar com um fluxo crescente de um produto com cada vez menos valor de mercado, cujo preço da tonelada caiu de R\$ 425,00 em meados de 2014 para R\$ 250,00 no segundo semestre de 2017 (CORONADO, C. J. R. *et al.*, 2014; FAN, BURTON e ZHOU, 2010). Atualmente, podem ser destacadas entre as destinações aplicadas para o glicerol estão a produção de rações animais, de combustíveis e de diversos compostos químicos (HARUN *et al.*, 2018; YANG, HANNA e SUN, 2012).

Mesmo com tantas aplicações em potencial, torna-se difícil encontrar um uso para a grande quantidade de glicerol produzido. Estima-se que, aproximadamente, 10% em peso de biodiesel seja gerado como glicerol (QUISPE, CORONADO e CARVALHO, 2013), de forma que os 5,35 milhões de metros cúbicos de biodiesel produzidos no Brasil em 2018 (ANP, 2019a) representariam algo entre 0,46 e 0,48 milhões de toneladas de glicerol. Isto significa que o Brasil está próximo de superar a quantidade anual de glicerol produzida pelo mundo todo em 2002 (QUISPE, CORONADO e CARVALHO, 2013).

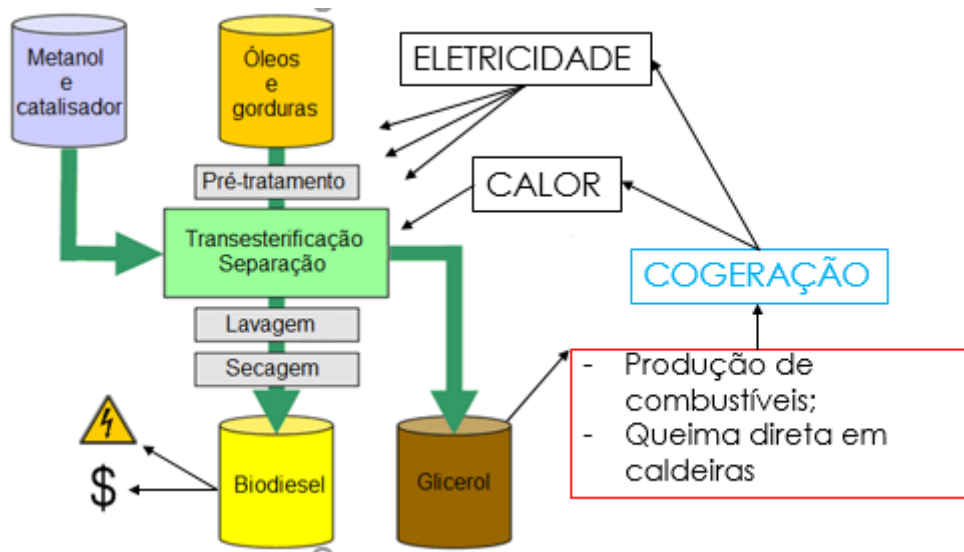
A fim de resolver simultaneamente a questão relativa à destinação do glicerol e a demanda energética de plantas de produção de biodiesel, o uso do conteúdo energético deste subproduto foi considerado em muitos estudos (BOHON *et al.*, 2011; CORONADO, C. J. R. *et al.*, 2014; STEINMETZ *et al.*, 2013). A combustão deste subproduto é geralmente problemática devido à sua baixa densidade energética, alta viscosidade, alto ponto de ignição e formação de acroleína. Associam-se ainda à combustão do glicerol a alta variabilidade de seus subprodutos de acordo com a matéria prima do biodiesel, tipo de catalisador e características do processo de purificação

(BOHON *et al.*, 2011; PRESCIUTTI *et al.*, 2017; STEINMETZ *et al.*, 2013). A fim de contornar os problemas associados à queima deste composto, uma combustão simultânea é comumente aplicada, utilizando combustíveis com melhores propriedades de queima como gás natural e hidrogênio (QUEIRÓS, COSTA e CARVALHO, 2019).

Outra opção para a valorização energética do glicerol é a sua conversão para um combustível gasoso. Este gás resultante, geralmente rico em hidrogênio, pode ser obtido por meio de vários processos, como reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, pirólise e processos biológicos (FABER e FERREIRA-LEITÃO, 2016; HARON *et al.*, 2017). O hidrogênio é de particular interesse por poder ser vendido como um combustível de alto valor energético ou usado como um vetor energético, suprimindo total ou parcialmente a demanda energética da planta.

A presente pesquisa propõe a conversão de glicerol de uma planta de produção de biodiesel em um gás rico em hidrogênio por meio do processo de reforma a vapor. Este gás é então utilizado em uma célula de combustível de óxido sólido (SOFC) a fim de gerar eletricidade, que por sua vez retorna à instalação. Para que o reformador a vapor opere, uma porção do glicerol produzido é queimada em conjunto com gás natural em uma caldeira, fornecendo o calor necessário para que a reação ocorra. É apresentado um estudo numérico tanto do processo de reforma quanto do comportamento da célula a combustível, ambos por meio de simulação computacional. A configuração geral do aproveitamento energético do glicerol para suprimento da demanda de eletricidade e calor na indústria de biodiesel é ilustrada pela Figura 1.1.

Figura 1.1: Aproveitamento energético do glicerol na indústria de biodiesel.



Fonte: adaptado de HIELSCHER ULTRASOUND TECHNOLOGY, 2019.

Com o estudo proposto, pretende-se apresentar uma opção sustentável para a técnica de cogeração, cujo emprego na indústria de biodiesel é praticamente inexistente na literatura. Ao mesmo tempo, a produção de hidrogênio a partir de um subproduto como o glicerol pode representar uma opção ambientalmente viável para a produção de combustível de alto valor energético.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o potencial de aproveitamento energético do glicerol produzido como subproduto em uma planta de produção de biodiesel. O aproveitamento energético é realizado por meio de uma célula de combustível do tipo óxido sólido, que recebe um gás proveniente do processo de reforma a vapor do glicerol. Espera-se, com este estudo, alcançar uma conclusão acerca da viabilidade técnica e econômica da utilização deste equipamento como acionador primário no aproveitamento energético do glicerol para suprimento total ou parcial da demanda de eletricidade e calor na indústria de biodiesel.

1.2 Objetivos específicos

- Organizar os valores para produção de biodiesel e glicerol obtidos por meio de simulação computacional realizada por Galarza (2017);
- Modelar o processo de reforma a vapor do glicerol;
- Levantar os dados de demanda térmica e elétrica exigidos pela instalação proposta;
- Desenvolver um modelo teórico que permita estimar o aproveitamento elétrico e térmico possível por uma célula de combustível de óxido sólido, com base nos dados conhecidos de vazão e composição do gás de reforma;
- Realizar a avaliação econômica do sistema completo, incluindo a planta de transesterificação, a caldeira, o reformador e a célula de combustível;
- Discutir o potencial de retorno financeiro com a eletricidade excedente vendida à concessionária e concluir sobre a viabilidade geral do sistema.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação foi dividida em 7 capítulos, conforme detalhado a seguir.

No Capítulo 1 foi apresentado o contexto atual que justifica a preocupação com novas aplicações para a quantidade cada vez maior de glicerol, que sobrecarrega o mercado com preços decrescentes em decorrência do aumento mundial da produção de biodiesel.

No Capítulo 2 foi apresentada uma descrição da indústria de biodiesel, incluindo os principais métodos de produção. Foram também discutidos o histórico da produção no Brasil e os aspectos legais referentes à aplicação nacional deste biocombustível, bem como as matérias-primas utilizadas. O capítulo foi finalizado com uma explanação acerca da caracterização físico-química de óleos de origem vegetal.

No Capítulo 3 foram abordadas as propriedades e características do glicerol. Foram também listadas e detalhadas as suas aplicações mais comuns, com enfoque especial para a produção de hidrogênio por meio de diversos processos. A reforma a vapor, processo utilizado na simulação deste trabalho, também foi descrita e teve suas principais reações apresentadas.

No Capítulo 4 foram abordados os conceitos e as variações da técnica de cogeração. Foi comentada a relação entre a disponibilidade de cada combustível e sua aplicação como fonte de energia. São também detalhados os acionadores primários mais utilizados para cogeração. Por fim, as células de combustível recebem um enfoque especial e são descritas conforme suas múltiplas variantes, com destaque às células de óxido sólido que serão utilizadas neste trabalho.

No Capítulo 5 foi apresentada toda a modelagem matemática empregada nas simulações. O detalhamento do modelo computacional abrangeu desde a simulação da planta de produção de biodiesel, conforme descrito por Galarza (2017), até a modelagem do processo de reforma a vapor do glicerol e a estimativa do potencial de conversão energético representado pela célula de combustível de óxido sólido.

No Capítulo 6 foram apresentados os resultados obtidos com base na modelagem do capítulo 5. Foram mencionadas as propriedades termodinâmicas para cada ponto, bem como os ajustes necessários para o suprimento da demanda energética. Foram também incluídos os resultados de cunho técnico e econômico referentes ao aproveitamento energético pela célula a combustível.

Por fim, no Capítulo 7 foram resumidos os resultados e apresentadas as conclusões acerca do potencial de aproveitamento energético do glicerol como fonte energética para cogeração segundo a configuração proposta por Galarza (2017) e pela presente dissertação.

CAPÍTULO 2 – A INDÚSTRIA DE BIODIESEL

A utilização de óleos vegetais avançou de aplicações simples ao uso como matéria prima para produção de combustíveis como o biodiesel. Neste capítulo, este avanço é resumido, explicando o surgimento do biodiesel, seus atuais processos de produção, suas características e de suas matérias-primas.

2.1 Histórico do uso de bio-óleos como combustíveis e surgimento do biodiesel

O uso de óleos provenientes de biomassa ocorre desde tempos antigos. Suas aplicações incluíam iluminação, lubrificação e produção de tintas, tendo sido relatado em diversas civilizações como egípcia, fenícia, indiana, chinesa e azteca (RAMALHO e SUAREZ, 2013; YARA-VARÓN *et al.*, 2017). Conforme apresentado na Figura 2.1, lâmpadas a óleo foram utilizadas em épocas por diversas civilizações.

Figura 2.1: Lâmpadas a óleo de diferentes épocas e culturas.



Fonte: (THE METROPOLITAN MUSEUM OF ART, 2019).

Embora a aplicação de bio-óleos como combustível tenha acontecido ao longo da história, principalmente para fins de iluminação, o uso destas substâncias como fonte de energia ganhou maior destaque apenas com o advento do motor Diesel (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005). O primeiro relato do uso de óleos vegetais em motores teria

ocorrido em 1900, na *World Paris Exposition*. A partir deste ponto, todavia, ocorre divergência na literatura científica no que diz respeito ao responsável pela ideia: alguns atribuem ao próprio inventor do motor Diesel, Rudolf Diesel (KAPILAN, BABU e REDDY, 2009; SHEREENA e THANGARAJ, 2009), enquanto outros atribuem à empresa French Otto Company (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005). Há ainda divergências sobre o combustível para o qual o motor em questão havia sido construído. Uma discussão mais detalhada sobre o tema pode ser encontrada no Capítulo 2 do livro “*The Biodiesel Handbook*”, dos autores Knothe, Gerpen e Krahl.

É importante destacar que os registros apontam o uso de óleo puro de amendoim, não caracterizando, portanto, o combustível como biodiesel. Após a demonstração na *Paris Exposition*, outras fontes de óleos como mamona, palma e gorduras animais foram estudadas (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005). Já durante a Segunda Guerra Mundial, políticas de incentivo ao uso de bio-óleos como combustíveis se fizeram presentes em países como Brasil (GUERRA e FUCHS, 2010), Argentina (SHURTLEFF e AOYAGI, 2015), China, Índia e Estados Unidos (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

Ao longo da história, foram observados problemas decorrentes do uso de óleos não processados em motores. Alguns dos problemas atualmente conhecidos são redução da vida útil do motor e formação de depósitos de carbono (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2014). Em sua publicação “*The fuel possibilities of vegetable oils*”, Walton (1938) *apud* Knothe, Gerpen e Krahl (2005) propôs como solução a separação dos triglicerídios e remoção do glicerol, apontando na direção do que hoje é conhecido como biodiesel. A esta altura, todavia, a primeira produção de biodiesel já havia sido realizada: é atribuída à patente belga 422,877, de 31 de Agosto de 1937. A patente em questão, resultado de um trabalho realizado na Bélgica e no antigo Congo Belga (atual República Democrática do Congo), descreve o uso de etil ésteres¹ de óleo de palma em motores Diesel.

Apesar de os alquil ésteres desenvolvidos a partir de então serem hoje referidos como “biodiesel”, este termo foi utilizado pela primeira vez apenas em 1988, em uma

¹ Etil ésteres e metil ésteres são os alquil ésteres mais comuns, e ambos se enquadram no que atualmente é conhecido simplificadaamente como biodiesel. Os prefixos “etil” e “metil” são utilizados para descrever o biodiesel produzido a partir de etanol e metanol, respectivamente.

publicação chinesa intitulada “*Development of biodiesel fuel*” (WANG, 1988 *apud* KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

Atualmente, a utilização do biodiesel está comumente associada à mistura com outros combustíveis. Diversos combustíveis já foram experimentalmente analisados em misturas com biodiesel, como etanol (JAMROZIK *et al.*, 2017), hidrogênio (PARTHASARATHY *et al.*, 2016), butanol (SUKJIT *et al.*, 2013) e óleo pirolítico de pneus (CHUMPITAZ *et al.*, 2019; PINTO *et al.*, 2019). Apesar de frequentemente associado a outros combustíveis, biodiesel já foi testado também na forma pura em motores Diesel (CHOU *et al.*, 2014; MISHRA *et al.*, 2017).

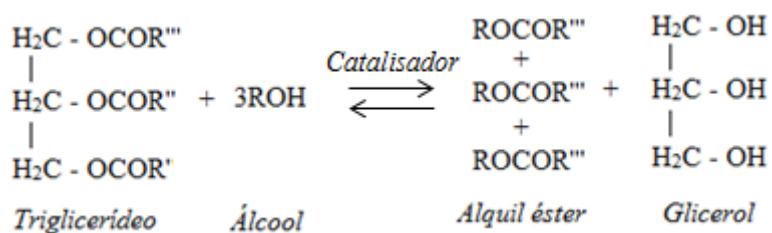
2.2 Processos de produção de biodiesel

Embora existam muitas formas de conversão de óleos e gorduras em alquil ésteres, a transesterificação é a mais utilizada em todo o mundo. A seguir serão abordadas esta e outras formas de produção, resumindo seu princípio de produção e as limitações que lhe são impostas. Serão, ainda, abordados os conceitos de transesterificação básica, ácida, enzimática e supercrítica, variantes deste processo tão comum na produção de biodiesel.

2.2.1 Transesterificação básica

A transesterificação consiste em reações químicas reversíveis nas quais os triglicerídeos presentes em óleos e gorduras são convertidos, na sequência, em diglicerídeos, monoglicerídeos e finalmente glicerol, liberando um mol de éster a cada etapa (VENKATESWARULU *et al.*, 2014). A Figura 2.2 apresenta um esquema simplificado de uma reação de transesterificação.

Figura 2.2: Reação genérica de transesterificação.

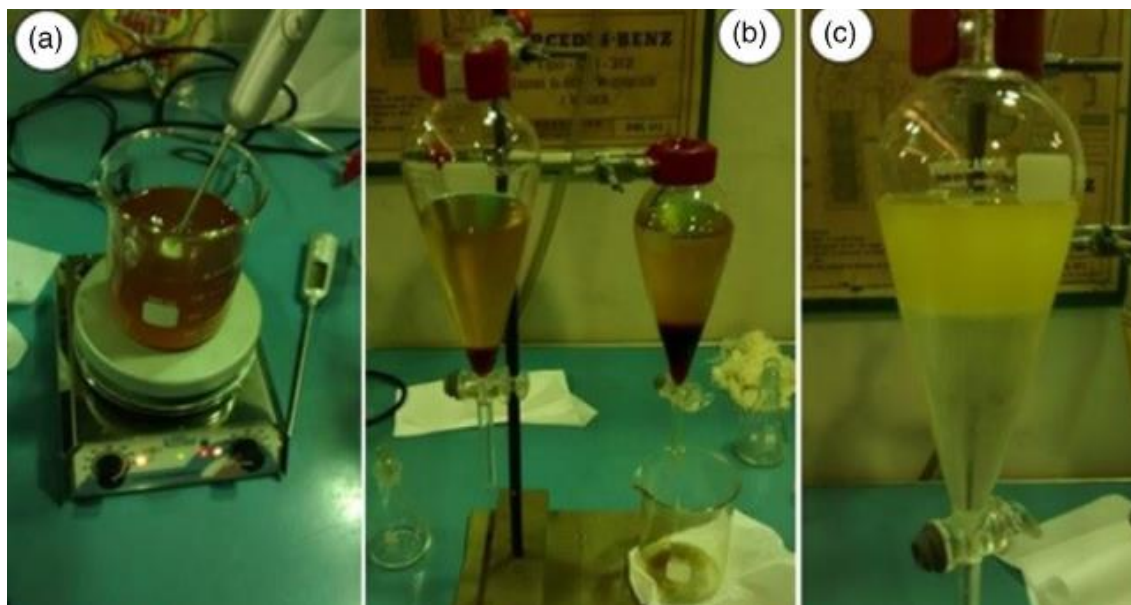


Dentre as variantes deste método, a mais amplamente aplicada pela indústria é a chamada catálise básica. Esta preferência se deve à maior velocidade de reação e menor corrosão associadas à opção por um catalisador alcalino (EJKEME *et al.*, 2010). Na primeira etapa deste processo, o alcóxido ataca a carbonila da molécula de triglicerídeo, produzindo um complexo intermediário tetraédrico. A segunda etapa consiste na reação do intermediário tetraédrico com o álcool, recuperando o alcóxido. Na última etapa, o intermediário tetraédrico se rearranja e dá origem a um éster e a um diglicerídeo, que reagirá com outra molécula de álcool e reiniciará o ciclo. A cinética de reação citada foi apresentada por Eckey (1956) *apud* Ma e Hanna (MA e HANNA, 1999).

A catálise básica pode ainda ser classificada como homogênea ou heterogênea, dependendo do estado físico no qual o catalisador é introduzido na reação (NARASIMHARAO, LEE e WILSON, 2007). A catálise homogênea apresenta desvantagens em relação à catálise heterogênea, como alto consumo de energia e difícil recuperação do catalisador (THANH *et al.*, 2012). Alguns dos catalisadores mais comuns são hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃), para catálise básica homogênea; e óxido de magnésio (MgO), óxido de cério (CeO₂) e óxido de zinco (ZnO), para catálise básica heterogênea (NARASIMHARAO, LEE e WILSON, 2007).

A Figura 2.3 apresenta algumas das etapas do processo de transesterificação básica em escala de laboratório.

Figura 2.3: Etapas da transesterificação básica: a) mistura óleo-álcool-catalisador; b) separação do biodiesel não lavado (acima) e glicerol bruto (abaixo); c) lavagem do biodiesel (acima) com água destilada (abaixo).



Fonte: (PINTO *et al.*, 2019).

2.2.2 Transesterificação ácida

Quando o teor de água e FFA (Ácidos Graxos Livres, do inglês *Free Fatty Acids*) é suficientemente grande, a transesterificação por via básica passa a não ser eficaz. Nestas situações, geralmente é feita a escolha pela catálise ácida. Apesar de ser uma alternativa para processar matérias-primas de baixa qualidade, este processo possui desvantagens que incluem a necessidade de temperaturas mais altas, reação mais lenta e possibilidade de corrosão. Por conta disto, a catálise ácida geralmente é restrita a pré-tratamentos, sendo sucedida pela catálise básica após reduzir os FFA a um nível aceitável (DESHPANDE, SUNOL e PHILIPPIDIS, 2017; THANH *et al.*, 2012).

Da mesma forma que ocorre com a catálise básica, a catálise ácida também pode ser classificada em homogênea e heterogênea. Para o primeiro caso, os catalisadores mais comuns são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl); para o segundo, zircônia-alumina dopada com tungstênio (WZA), óxido de estanho sulfatado (STO) e

zircônia sulfatada sobre alumina (SZA) são exemplo de catalisadores (NARASIMHARAO, LEE e WILSON, 2007).

2.2.3 Transesterificação enzimática

Um terceiro tipo de transesterificação é chamado de enzimático. Shah *et al.*, (2003) apresentam este processo como uma alternativa às altas temperaturas de reação, formação de sabão e maior dificuldade de recuperação de catalisador associadas à transesterificação química de óleos vegetais (SHAH, SHARMA e GUPTA, 2003). Assim como ocorre para outros tipos de transesterificação, a eficiência deste processo depende de fatores como tipo e concentração de catalisador (enzima), óleo utilizado, álcool e tempo de reação (LUKOVIC, KNEZEVIC-JUGOVIC e BEZBRADICA, 2011).

2.2.4 Transesterificação supercrítica

A mais recente alternativa para transesterificação é a transesterificação supercrítica. Esta nova variante se mostra uma alternativa a desvantagens dos demais processos – longos tempos de reação, separação de catalisador, saponificação e lavagem de biodiesel. Ao operar sob condições supercríticas, este processo elimina a necessidade de catalisadores, evita a formação de sabões, reduz o tempo de reação e assegura uma boa eficiência. Em adição, uma vasta gama de matérias-primas pode ser empregada como fonte de triglicerídeos, demonstrando a versatilidade desta técnica (DESHPANDE, SUNOL e PHILIPPIDIS, 2017).

Em resumo, transesterificação básica é o processo geralmente aplicado para matérias com teor de ácidos graxos livres suficientemente baixo, enquanto a catálise ácida é uma opção para processamento de matérias-primas de baixa qualidade. Outros tipos de transesterificação, como a supercrítica, exigem um processo um pouco mais elaborado e vêm sendo desenvolvidas ao longo dos últimos anos.

2.3 Histórico e estado atual da legislação sobre biodiesel no Brasil

O fato de hoje o biodiesel já ser uma realidade na matriz energética brasileira se deve parcialmente a programas de incentivo desenvolvidos pelo governo federal. Em 2004, por exemplo, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que objetivava a produção de biodiesel a partir de diversas fontes, de modo a flexibilizar a produção local (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2019). O primeiro marco regulatório do biodiesel no Brasil surgiu no ano seguinte por meio da Lei N° 11.097, de janeiro de 2005, que definia, em caráter obrigatório, a adição mínima de 5% de biodiesel em volume ao óleo diesel vendido comercialmente (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 2005). Esta lei foi posteriormente substituída pela Lei N° 13.033, de setembro de 2014, e pela Lei N° 13.263, de março de 2016, abrindo a possibilidade para que o teor de biodiesel no óleo diesel passe dos atuais 10% para até 15%, bastando uma decisão do Conselho Nacional de Política Energética (UBRABIO, 2019).

Mantendo esforços na direção de uma matriz cada vez mais sustentável e independente do mercado externo, o Brasil criou, no final de 2017, a Política Nacional de Biocombustíveis, abreviadamente chamada de RenovaBio. O novo programa, introduzido pela Lei N° 13.576, é parte integrante da política energética nacional, que no artigo 1° da Lei N° 9.478, de agosto de 1997, define, entre outros tópicos, a necessidade de preservar o interesse nacional, valorizar os recursos energéticos e proteger o meio ambiente (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 1997, 2017). Unindo-se às políticas nacionais de regulação e incentivo ao biodiesel, ações regionais também vêm sendo observadas. É o caso do Projeto Biodiesel B100, implementado em Curitiba, que passou a utilizar biodiesel puro em parte da frota de ônibus da cidade (URBS, [S.d.]).

Atualmente, a qualidade do biodiesel brasileiro e seu controle de qualidade são regulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da Resolução ANP N° 45, de agosto de 2014. Esta resolução determina desde a faixa a ser respeitada para várias propriedades físico-químicas até a forma de medição, quase sempre por meio de normas ABNT, ASTM ou ISO (ANP, 2014). Algumas das principais propriedades exigidas para o biodiesel nacional são apresentadas pela Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Especificação resumida do biodiesel no Brasil.

Característica	Limite
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,0 a 6,0
Teor de água máx. (mg/kg)	200,0
Ponto de fulgor mín. (°C)	100,0
Teor de ésteres mín. (% massa)	96,5
Enxofre total máx. (mg/kg)	10
Ponto de entupimento de filtro a frio máx. (°C)	Varia conforme localização geográfica e época do ano
Índice de acidez máx. (mg KOH/g)	0,50
Metanol e/ou Etanol máx. (% massa)	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C mín (h)	8

Fonte: (ANP, 2014).

2.4 Matérias-primas e características da produção no Brasil

Em plantas e animais, ácidos graxos são armazenados na forma de triglicerídeos por meio de ligações com moléculas de glicerol (GARRETT e GRISHAM, 2012). Conforme já mencionado, estes triglicerídeos podem reagir com um álcool na presença de um catalisador, produzindo mono-álquil ésteres (biodiesel) por meio do processo de transesterificação (LESTARI *et al.*, 2009). Assim sendo, qualquer substância que apresente triglicerídeos pode ser aplicada na fabricação de biodiesel.

A literatura científica está repleta de matérias-primas empregadas com sucesso na produção de biodiesel. Algumas destas substâncias são listadas na Tabela 2.2, juntamente às características dos álcool ésteres resultantes.

Tabela 2.2: Propriedades do biodiesel produzido a partir de várias matérias-primas.

Fonte	PCI (MJ/kg)	Viscosidade (cSt)	Cetanagem	Massa específica (kg/m ³)	Ponto de centelha (°C)
Soja	33.5-41.2	4.10-4.78	49-55	840-877	123-130
Girassol	36.7-37.5	4.40-5.78	46-50	880-892	158
Canola	40.3	4.20	-	881	-
Pinhão-manso	39.2-39.8	4.40-4.77	51-52	862-880	163-202
Palma	39.4-40.0	4.60-4.87	55-67	830-878	140-188
Mostarda	40.4	5.76	-	864.8	149.5
Coco	38.3	4.09	-	858.2	118.5
Óleo de fritura	39.5	4.30	70	815	82
Seringueira	36.5	5.81	-	874	130

Fonte: (RAMKUMAR; KIRUBAKARAN, 2016).

Apesar da grande variedade de matérias-primas utilizáveis, cerca de 70% do biodiesel produzido no Brasil é proveniente da soja. Com menor participação, também aparecem gorduras animais, óleo de algodão, óleo de fritura usado e outros ácidos graxos (ABIOVE, 2019). A Tabela 2.3 apresenta a produção brasileira de biodiesel por matéria-prima nos últimos anos.

Tabela 2.3: Produção de biodiesel por matéria-prima no Brasil.

Matéria-prima	Produção de biodiesel (10 ³ m ³)					
	2008	2010	2012	2014	2016	2018
Óleo de soja	801	1961	2042	2554	2911	3748
Gorduras animais	207	331	481	732	639	859
Óleo de algodão	18	57	123	82	41	49
Óleo de fritura usado	0	5	18	26	28	88
Matérias-primas diversas	0	7	5	0.6	22	81
Outros materiais graxos	140	26	48	28	161	522
Total	1167	2386	2717	3422	3801	5349

Fonte: (ABIOVE, 2019)

A maior participação do óleo de soja no setor de biodiesel se deve à maior disponibilidade e ao menor preço. A Figura 2.4 compara a evolução dos preços de alguns dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro.

Figura 2.4: Comportamento dos preços de óleos vegetais no Brasil.



Fonte: (MME, 2017).

Segundo o último boletim dos biocombustíveis, publicado pelo MME em julho de 2017, os estados que apresentavam a maior produção eram Rio Grande do Sul (25.9%), Mato Grosso (20.2%), Goiás (17.3%) e Paraná (11.3%) (MME, 2017).

2.5 Caracterização dos óleos vegetais

Em geral, óleos vegetais são compostos majoritariamente por matéria saponificável², da qual a maior parte são triglicerídeos. A fração saponificável, comumente tão grande quanto 98%, contém também glicerídeos parciais (mono e diglicerídeos), além de ácidos graxos livres (DIJKSTRA, 2015). Como indicado pelo próprio nome, triglicerídeos são compostos por três ácidos graxos. Para entender a estrutura de um triglicerídeo, todavia, é importante compreender o que são ácidos graxos e como são classificados.

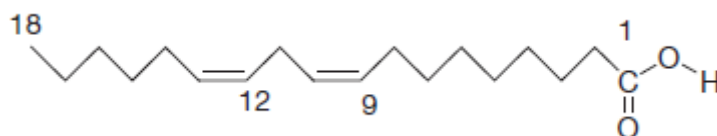
Quase todos os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com uma cadeia linear e um número par de carbonos (DIJKSTRA, 2015). Estas estruturas de carbono são caracterizadas pela presença de um grupo metil em uma extremidade e de um grupo carboxila na outra. Dentre as muitas classificações, os ácidos graxos podem ser classificados como saturados (nenhuma ligação dupla entre carbonos), monoinsaturados

² Entende-se por matéria saponificável as substâncias que formam sabão (sal de ácido graxo) quando tratadas com uma base como hidróxido de sódio.

(uma única ligação dupla entre carbonos) e poli-insaturados (duas ou mais ligações duplas entre carbonos) (RUSTAN e DREVON, 2005).

Dependendo do número de carbonos e de ligações duplas, a nomenclatura tradicional aplicada aos ácidos graxos pode ser bastante complicada. Por exemplo, a molécula de ácido linoleico (Figura 2.5) possui 18 carbonos, que são numerados em ordem crescente da extremidade carboxílica (carbono 1) até o grupo metil (carbono 18). As ligações duplas estão localizadas nos carbonos 9 e 12, de modo que a nomenclatura para este ácido graxo seria ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienóico. Para fins de simplificação, a literatura científica geralmente reduz este nome a 9c12c-18:2, mas o nome popular também é utilizado. Uma outra classificação refere-se à posição da ligação dupla em relação à extremidade metílica, que no caso do ácido linoleico é denotada por n-6 (DIJKSTRA, 2015). A Tabela 2.4 apresenta alguns dos principais ácidos graxos e suas respectivas nomenclaturas.

Figura 2.5: Estrutura molecular do ácido linoleico.



Fonte: (DIJKSTRA, 2015).

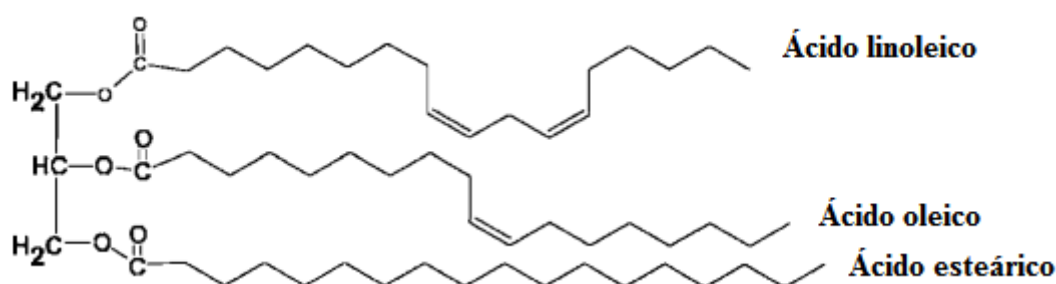
Tabela 2.4: Abreviação e nomenclatura de alguns ácidos graxos.

Abreviação	Nome comum	Abreviação	Nome comum
4:0	Ácido butírico	18:2 n-6	Ácido linoleico
6:0	Ácido caprótico	20:0	Ácido araquídico
8:0	Ácido caprílico	20:1 n-9	Ácido gondóico
10:0	Ácido cáprico	20:3 n-6	Ácido di-homo-gama-linoleico
12:0	Ácido láurico	20:4 n-6	Ácido araquidônico
14:0	Ácido mirístico	22:0	Ácido beênico
16:0	Ácido palmítico	22:1 n-9	Ácido erúico
18:0	Ácido esteárico	22:5 n-6	Ácido de Osbond
18:1 n-9	Ácido oleico	22:5 n-3	Ácido clupanodônico
18:1 n-7	Ácido vacênico	22:6 n-3	Ácido cervônico

Fonte: (DIJKSTRA, 2015; LEIGUEZ *et al.*, 2014).

Havendo sido abordados os ácidos graxos separadamente, pode-se partir para a conceituação de triglicerídeos. O nome oficial de um triglicerídeo é “triacilglicerol” (TAG), que consiste em uma base de glicerol formada por três ácidos graxos (Figura 2.6). As cadeias de ácidos graxos, exemplificadas na Figura 2.6 pelos ácidos linoleico, oleico e esteárico, podem ser compostas por um mesmo tipo de ácido graxo, mas isto raramente acontece (DIJKSTRA, 2015).

Figura 2.6: Exemplo de triglicerídeo composto por ácidos graxos de diferentes níveis de saturação.



Fonte: (KALIN *et al.*, 2008).

Como cada ácido graxo (e, portanto, cada triglicerídeo) possui propriedades distintas, as propriedades de um óleo vegetal variam conforme sua composição. A Tabela 2.5 apresenta a composição de triglicerídeos de um óleo de soja comum. As letras na nomenclatura dos triglicerídeos representam ácidos graxos conforme detalhado na legenda da tabela.

Tabela 2.5: Composição de triglicerídeos de um óleo de soja comum.

TAG	Massa molar	Fração total (%)	TAG	Massa molar	Fração total (%)
<i>LnLnL</i>	874	1.0	LLS	882	0.5
<i>LLLn</i>	876	10.6	POL	856	6.5
<i>LLL</i>	878	22.7	PPL	830	1.0
<i>LnLO</i>	878	0.3	OOO	884	1.7
<i>PLLn</i>	852	2.7	SOL	884	1.0
<i>LLO</i>	880	21.5	OOP	858	1.1
<i>LLP</i>	854	14.2	PSL	858	0.9
<i>OOL</i>	882	7.8	OOS	886	2.8

S – esteárico; *P* – palmítico; *O* – oleico; *L* – linoleico; *Ln* – linolênico

Fonte: (NEFF e BYRDWELL, 1995).

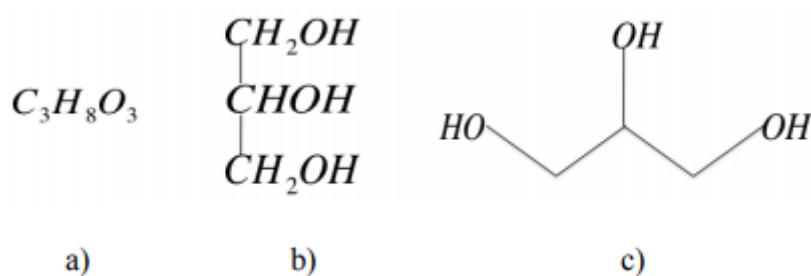
CAPÍTULO 3 – GLICEROL: APLICAÇÕES E VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA

Glicerol, também chamado de 1,2,3-propanotriol, é um líquido incolor, inodoro e viscoso que pode ser produzido a partir de fontes petroquímicas ou naturais. Seu nome provém do grego *glykys*, ou “doce”, em referência a seu sabor adocicado (PAGLIARO, ROSSI e PAGLIARO, 2011). Este composto pode ser obtido por meio de diversos processos, sendo os mais comuns a produção por saponificação, hidrólise ou transesterificação (TAN, ABDUL AZIZ e AROUA, 2013). Neste trabalho, será dada ênfase à produção via transesterificação, uma vez que esse é o processo associado à indústria de biodiesel.

3.1 Caracterização físico-química

A composição do glicerol puro pode ser apresentada de diversas formas. A Figura 3.1 apresenta as composições empírica, molecular e estrutural do glicerol.

Figura 3.1: Composição química do glicerol: a) empírica; b) molecular; c) estrutural.



Fonte: (CORDOBA, 2011).

Devido a variações no processo de produção, o glicerol pode ser classificado de acordo com sua composição e grau de pureza. A Tabela 3.1 apresenta os principais tipos de glicerol e suas características.

Tabela 3.1: Características dos principais tipos de glicerol.

Tipo de glicerol	Características	Referência
Glicerol bruto	Possui menor grau de pureza, geralmente entre 40 e 80%.	(CORONADO, C. J. R. <i>et al.</i> , 2014)
Glicerol loiro	Produzido a partir de glicerol bruto por meio de processos como evaporação instantânea, filtração ou adição de produtos químicos. Apresenta entre 80 e 90% de glicerol.	(CORONADO, C. J. R. <i>et al.</i> , 2014)
Glicerol demetilado	Não apresenta metanol ou etanol.	(GALARZA, 2017)
Glicerina refinada	Apresenta alto grau de pureza e possui aplicações industriais. Pode ser classificada conforme padrões USP (<i>U.S. Pharmacopeia</i>) e FCC (<i>Food Chemicals Code</i>).	(CORONADO, C. J. R. <i>et al.</i> , 2014)

Evidentemente, o tipo e o grau de pureza do glicerol também interferem na sua composição química. Glicerinas refinadas tendem a apresentar basicamente carbono, hidrogênio e oxigênio, os elementos que compõem o glicerol. Gliceróis menos puros podem apresentar outros componentes, como água, enxofre e cinzas (CORONADO, C. J. R. *et al.*, 2014). A composição de alguns tipos de glicerol derivados de óleo de soja é apresentada pela Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição e propriedades de gliceróis obtidos a partir de óleo de soja.
Adaptado de (CORONADO, C. J. R. *et al.*, 2014).

<i>Substância</i>	(BOHON <i>et al.</i> , 2011)			(STEINMETZ <i>et al.</i> , 2013)		(CORDOBA, 2011)	
	A	B	C	B	C	B	C
<i>C (%)</i>	39.1	42.05	67.27	45.21	49.46	50.29	30.48
<i>H (%)</i>	8.7	10.14	11.43	10.40	9.57	9.66	7.64
<i>N (%)</i>	0	<0.05	<0.05	<0.31	<0.27	2.60	1.96
<i>O (%)</i>	52.2	43.32	17.06	41.79	37.72	37.21	49.91
<i>S (%)</i>	0	0.078	<0.05	<0.28	<0.20	0.24	-
<i>H₂O (%)</i>	0	1.03	1.47	3.48	2.48	-	-
<i>Cinzas (%)</i>	0	3.06	2.23	2.28	3.12	-	-
<i>Glicerol (%)</i>	-	50-70	70-88	-	-	48.5	80
<i>Outros orgânicos</i>	-	1-5	1-5	-	-	46	3
<i>Densidade (20 °C)</i>	1.280	-	-	-	-	1.061	1.290
<i>PCI (MJ/kg)</i>	16.0	21.8	20.6	22.7	26.0	25.23	14.75

A – Glicerina USP

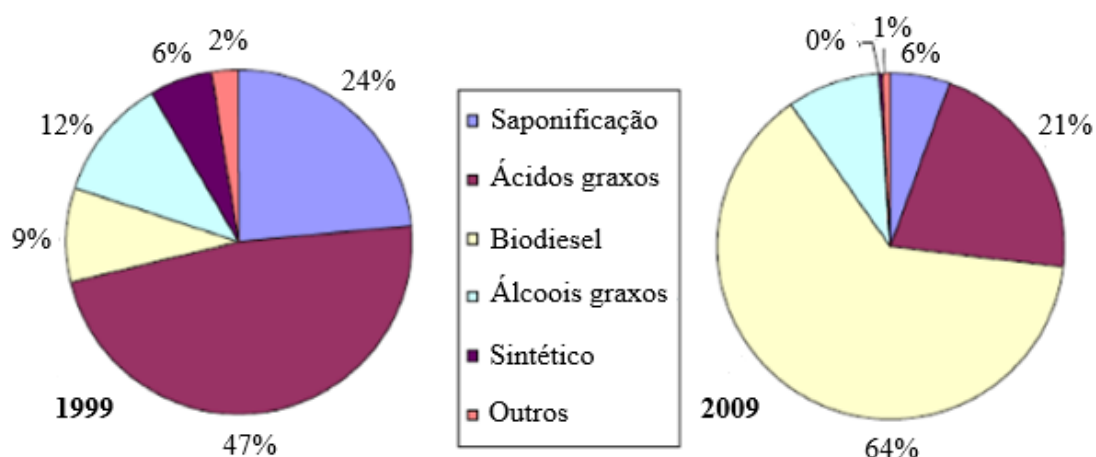
B – Glicerol bruto

C – Glicerol loiro

3.2 Aspectos econômicos

Já há algum tempo, a atividade econômica que mais contribui para a produção de glicerol deixou de ser a indústria oleoquímica e passou a ser a indústria de biodiesel, conforme apresentado pela Figura 3.2. Atualmente, quase todo o glicerol encontrado no mercado é derivado de triglicerídeos (YEONG, IDRIS e HASSAN, 2012).

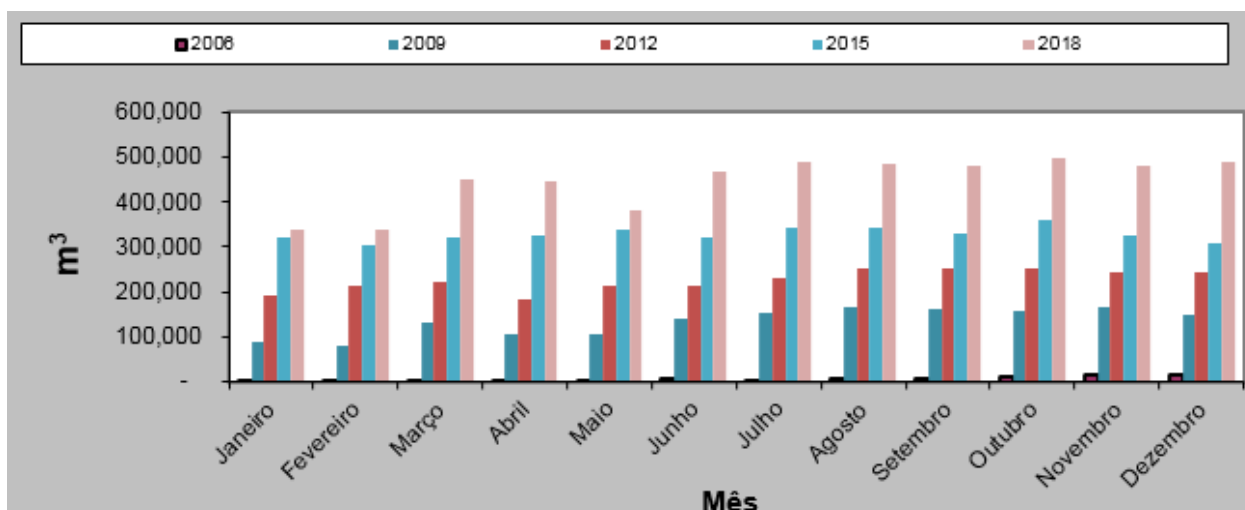
Figura 3.2: Principais contribuintes para a produção de glicerol.



Fonte: (BOGAART, 2009).

A produção de biodiesel vem aumentando anualmente no Brasil. De fato, o país passou de 736 m³ em 2005 para 4.291.294 m³ em 2017, e apenas no primeiro mês de 2018 foi produzido mais biodiesel que em todo o ano de 2006 (ANP, 2019a). A Figura 3.3 apresenta a produção mensal para diferentes anos. Por meio destes dados, é possível observar que o setor nacional de biodiesel apresentou crescimento constante desde 2005, com exceção do período 2016-2017, quando houve decréscimo na produção em decorrência de uma crise econômica (BARBOSA FILHO, 2017).

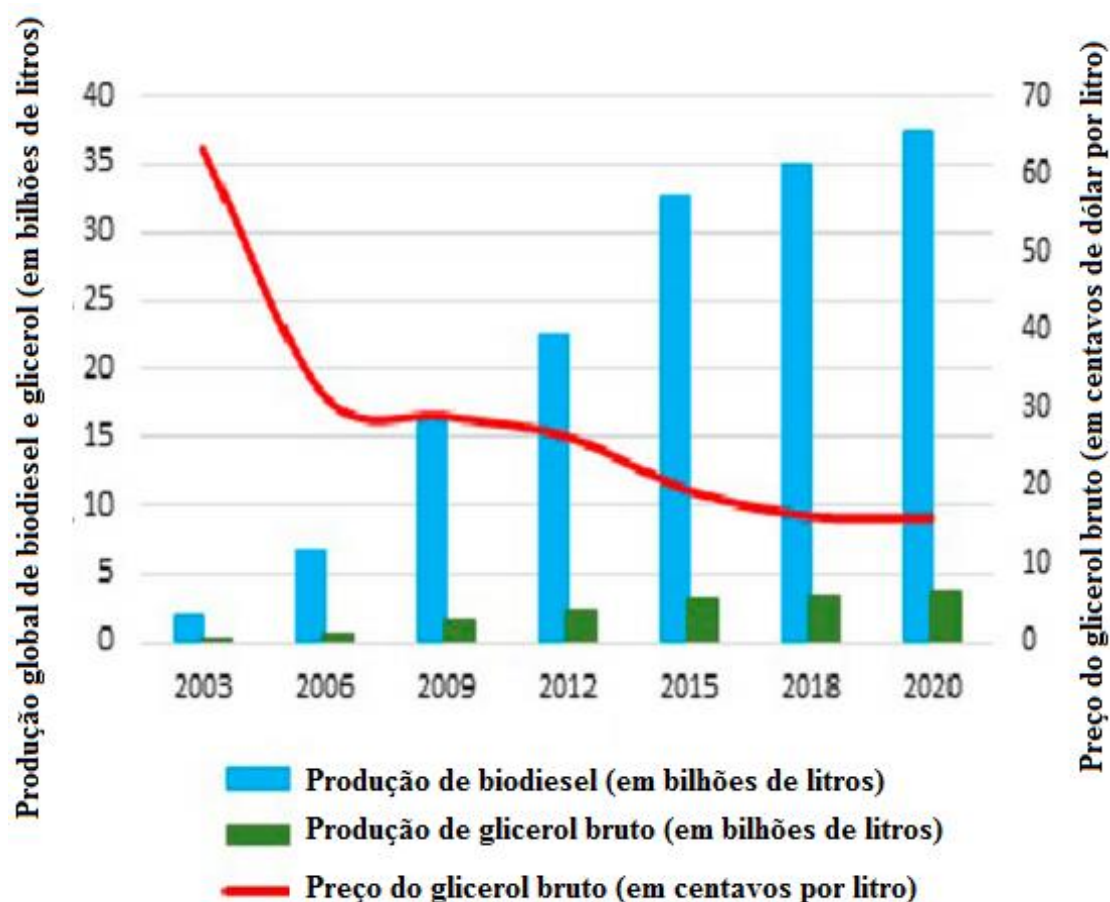
Figura 3.3: Produção mensal de biodiesel no Brasil ao longo dos anos.



Fonte: (ANP, 2019a).

Com um padrão semelhante sendo observado em diferentes regiões, o aumento da produção de biodiesel gera um excedente de glicerol (ver Figura 3.4) e reduz significativamente o preço deste composto.

Figura 3.4: Produção anual de biodiesel e glicerol no mundo.



Fonte:(NOMANBHAY, HUSSEIN e ONG, 2018).

3.3 Aplicações do glicerol

Com um excesso de produção e a conseqüente queda de preços, é essencial encontrar novas opções para o uso do glicerol. Atualmente as opções mais comuns incluem produção de compostos químicos (como ácido cítrico, ácido láctico, DHA e propanediol), combustíveis (hidrogênio e etanol), aditivos e biodiesel de segunda geração, além do uso na alimentação animal (FAN, BURTON e ZHOU, 2010; YANG, HANNA e SUN, 2012). Com a variação do mercado e aumento da disponibilidade, as destinações deste subproduto também sofrem alterações. A Figura 3.5 apresenta as principais destinações do glicerol para o ano de 2010. A seguir, algumas destas principais aplicações são detalhadas com base na literatura científica atual. Um subitem especial será reservado à produção de hidrogênio, visto que este é o principal foco deste trabalho.

Figura 3.5: Destinação final do glicerol.



Fonte: (VASCONCELOS, 2012).

3.3.1 Alimentação animal

O uso de glicerol na alimentação animal tem sido empregado há décadas (FISHER *et al.*, 1973). No caso de animais não ruminantes, como suínos, o glicerol apresenta elevada taxa de absorção e é uma boa fonte de energia (YANG, HANNA e SUN, 2012). Estudos sobre o efeito do glicerol no metabolismo foram realizados para animais de diversas classes, como mamíferos (ratos, porcos-da-índia, cachorros, cavalos, ovelhas) (LIN, 1977), aves (galinhas) (ALVARENGA *et al.*, 2012) e peixes (DA COSTA *et al.*, 2015). A adição de glicerol em diversas espécies ruminantes também foi bem-sucedida (YANG, HANNA e SUN, 2012).

3.3.2 Produção de 1,3-propanediol

O 1,3-propanediol (1,3-PD) é um composto orgânico bifuncional que pode ser usado em diversas reações de síntese, em geral funcionando como um monômero para policondensações, produzindo poliéster, poliéter e poliuretano (BIEBL *et al.*, 1999). Apesar de ser comumente produzido a partir de outros compostos, como acroleína e óxido de acetileno (SILVA, G. P. *et al.*, 2014), a produção de 1,3-PD a partir de glicerol tem sido abordada em diversas pesquisas (FERREIRA *et al.*, 2012; SAAB *et al.*, 2014). Este processo vem sendo otimizado, e 1,3-PD com 99.7% de pureza e 34% de taxa de

recuperação foi obtido a partir de glicerol derivado de biodiesel de mamona (HIREMATH, KANNABIRAN e RANGASWAMY, 2011). No mesmo sentido, outra recente pesquisa otimizou a produção de 1,3-PD a partir de glicerol bruto em termos de concentração, rendimento, seletividade e produtividade (SUPAPORN e YEOM, 2018).

3.3.3 Produção de ácido cítrico

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) tem seu nome derivado do latim *citrus*, que se refere a uma árvore cujo fruto se assemelha ao limão. Trata-se de um ácido com peso molecular aproximado de 210.14 g/mol e que contém três grupos carboxílicos funcionais (MAX *et al.*, 2010). Este composto é amplamente utilizado como acidificante nos setores de bebidas, de alimentos, farmacêutica e de cosméticos, bem como em outras indústrias para acidulação, anti-oxidação, realce de sabor, conservação, plastificação e como agente sinérgico (SWAIN, RAY e PATRA, 2012).

Dente as rotas de produção, a obtenção por meio de glicerol foi abordada em diversos estudos. Boa parte dos trabalhos envolve a biossíntese a partir de fungos dos gêneros *Yarrowia* (RYWINSKA *et al.*, 2009), *Candida* (WEST, 2013), *Pichia*, *Saccharomyces* e *Torulopsis* (KAMZOLOVA *et al.*, 2010).

3.3.4 Produção de polihidroxicanoatos (PHAs)

O termo polihidroxicanoatos (PHAs) é aplicado a uma família de poliésteres acumulados por bactérias na forma de grânulos. Estes compostos são um importante substituto sustentável para polímeros derivados de petróleo, em especial devido às suas vantagens, que incluem termoplasticidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e a possibilidade de ser produzido a partir de matérias-primas renováveis (DA SILVA, L. F. *et al.*, 2007).

Glicerol bruto pode ser utilizado na produção de PHA por meio de diversos gêneros de bactérias, como *Pandoraea* (DE PAULA *et al.*, 2016), *Cupriavidus* (APATI *et al.*, 2018), *Bacillus* (RAVEENDRAN *et al.*, 2011), *Paracoccus* (LOPES *et al.*, 2019) e *Zobellella* (IBRAHIM e STEINBÜCHEL, 2010).

3.3.5 Produção de lipídios

Pelo fato de o glicerol ser uma fonte de carbono, é possível produzir lipídios a partir deste subproduto (YANG, HANNA e SUN, 2012). Raimondi *et al.* investigaram 19 espécies de fungos quanto à produção de lipídeos a partir de glicerina pura, destacando o potencial da espécie *C. freyschussii* ATCC 18737 (RAIMONDI *et al.*, 2014). Há indícios de que a presença de metanol, como ocorreria no caso da utilização de glicerol bruto, pode prejudicar a produção de lipídios por algumas espécies de microorganismos (LIANG; *et al.*, 2010; PYLE, GARCIA e WEN, 2008), enquanto parece não afetar outras (LIANG e CUI; *et al.*, 2010).

3.3.6 Produção de etanol

Um dos combustíveis que podem ser produzidos a partir do glicerol é o etanol. Esta transformação utiliza-se de processos biológicos e as condições de operação variam conforme o método empregado. A produção deste álcool por meio da fermentação de glicerol por *Escherichia coli* foi otimizada para um pH levemente básico e concentração de substrato de 34.5 g/L (ADNAN *et al.*, 2014), enquanto que uma cultura mista de bactérias das classes *Gammaproteobacteria* e *Betaproteobacteria* alcançou a concentração máxima de etanol sob pH neutro e concentração de substrato de 45 g/L (VIKROMVARASIRI *et al.*, 2014).

A vantagem destes processos é que a produção de etanol a partir de glicerol bruto como substrato tem sido realizada com sucesso. Culturas de *Kluyvera cryocrescens*, por exemplo, foram utilizadas desta maneira, resultando em alta produtividade e indicando potencial de melhoria sob condições anaeróbicas e na presença de outros nutrientes (CHOI *et al.*, 2011). Em um estudo semelhante, glicerol bruto foi usado como matéria-prima para produção de etanol a partir de bactérias *Enterobacter aerogenes*. Neste caso, as impurezas presentes no glicerol favoreceram o processo, melhorando a eficiência de produção em 21% em relação às condições ótimas para glicerina pura (CHANTHOOM *et al.*, 2016).

3.3.7 Produção de energia térmica a partir de combustão

O glicerol possui um conteúdo energético significativo que pode ser liberado por meio de combustão. Apesar de seu poder calorífico da ordem de 16 a 26 MJ/kg ser pequeno se comparado a combustíveis de alta qualidade, este fato é compensado pela sua disponibilidade cada vez maior (CORONADO, C. J. R. *et al.*, 2014). Este potencial, todavia, deve ser visto com cautela, uma vez que a combustão de glicerol está associada a problemas decorrentes de suas más propriedades de queima, como baixa densidade energética, elevada viscosidade e alta temperatura de autoignição (BOHON *et al.*, 2011). Além disso, a decomposição térmica do glicerol na faixa de 280 a 300 °C produz um composto chamado acroleína, que é tóxico a concentrações tão baixas como 2 ppm (CORONADO, C. J. R. *et al.*, 2014).

Devido às dificuldades na queima, glicerol tem sido recorrentemente reportado como um combustível a ser queimado em conjunto com substâncias de propriedades menos problemáticas. Misturas com óleo diesel (10 a 20% de glicerol em volume) foram testadas com sucesso em motores Diesel, resultando, inclusive, em benefícios como redução de óxidos de nitrogênio e material particulado (EATON *et al.*, 2014). A queima de glicerol com óleo combustível leve também foi verificada (BALA-LITWINIAK e RADOMIAK, 2016). Em outro estudo, uma mistura composta basicamente por glicerol, óleo pesado, metanol e biodiesel foi queimada, mas foram exigidas modificações no sistema de combustão como pré-aquecimento do combustível e da caldeira (STRIUGAS *et al.*, 2008).

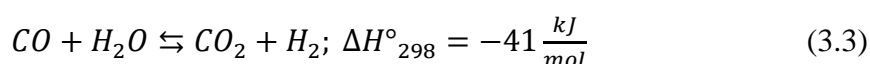
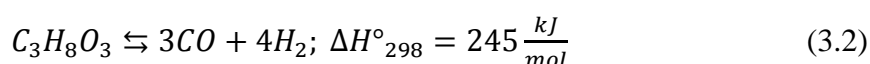
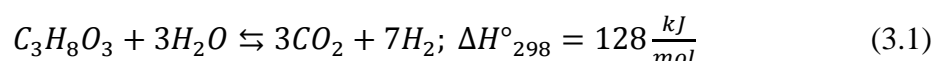
Metano também foi utilizado em conjunto com glicerol em um queimador flexível de baixa emissão. O equipamento foi capaz de operar tanto metano como glicerol puros, mas a presença de metano na mistura dual-fuel resultou em melhor oxidação do glicerol (JIANG e AGRAWAL, 2014). Em outro equipamento de queima, misturas de glicerol, hidrogênio e gás natural foram queimadas. Apesar de não terem sido detectadas emissões de acroleína para nenhum dos casos, misturas com alto teor de glicerol provocaram depósitos na saída e nas paredes do queimador (QUEIRÓS, COSTA e CARVALHO, 2019).

3.4 Produção de hidrogênio

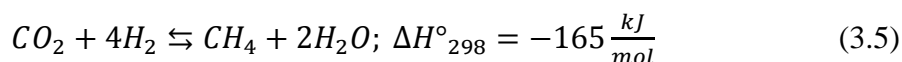
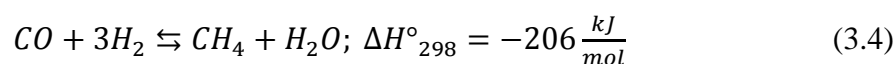
O hidrogênio tem sido apontado por muitos pesquisadores como a fonte de energia do futuro, ainda que não haja total consenso sobre tal previsão (MARCHENKO e SOLOMIN, 2015). Devido a sua abundância e baixo preço, o glicerol se apresenta como uma ótima fonte de hidrogênio a ser explorada. Neste contexto, os processos mais comuns incluem reforma autotérmica, reforma em fase líquida, reforma supercrítica, reforma seca, oxidação parcial, pirólise e reforma a vapor (ADHIKARI, FERNANDO e HARYANTO, 2009; DEMIRBAŞ e ARIN, 2002; LEAL, SORIA e MADEIRA, 2016). Além dos processos termoquímicos mencionados, hidrogênio também pode ser produzido a partir de glicerol por rotas biológicas (SARMA *et al.*, 2012). Todos os processos detalhados a seguir se referem ao caso de glicerol empregado como matéria-prima.

3.4.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor, cuja reação geral é representada pela equação 3.1, trata-se de uma reação conjunta da decomposição (equação 3.2) e da reação *Water Gas Shift* (equação 3.3) do glicerol (KOUSI *et al.*, 2016).

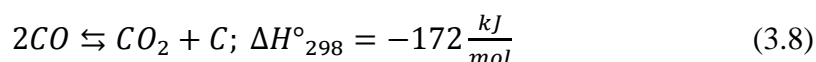
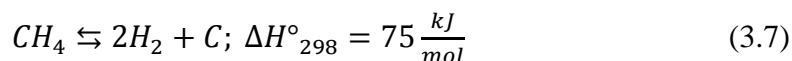
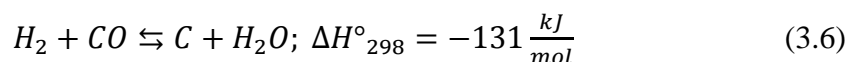


Outras reações paralelas podem aparecer na reforma a vapor, algumas delas sendo prejudiciais à formação de hidrogênio. Exemplos são as reações de metanação, que consomem parte do hidrogênio para produzir metano (equações 3.4 e 3.5) (ADHIKARI *et al.*, 2007; SCHWENGBER *et al.*, 2016).



Outro efeito negativo potencialmente observado neste processo é a formação de depósitos de carbono. A deposição sobre o catalisador pode causar problemas como perda de superfície efetiva e menor transferência de calor, afetando a pureza do gás de reforma

(ADHIKARI *et al.*, 2007). As principais reações de formação de depósitos de carbono envolvem a decomposição de hidrogênio, metano e monóxido de carbono, conforme apresentado pelas equações 3.6, 3.7 e 3.8 (SCHWENGBER *et al.*, 2016).



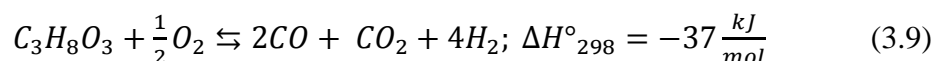
A temperatura ótima para a reforma a vapor do glicerol geralmente se situa na faixa dos 525 a 725 °C. Todavia, o processo é de difícil controle nessa faixa de temperatura, o que eleva os custos operacionais, o consumo de energia e o investimento em materiais de alta qualidade. A baixas temperaturas, porém, os produtos incluem dióxido de carbono e metano, o que reduz a seletividade por hidrogênio. Geralmente o processo é realizado a pressão atmosférica, mas o desejável é que as reações ocorram a pressões menores, o que reduziria a temperatura e a demanda de energia pela reforma (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

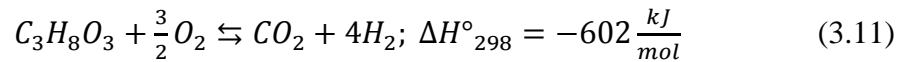
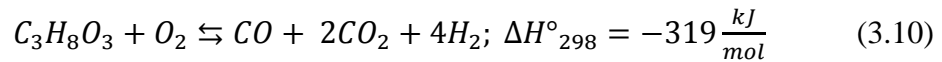
Os catalisadores empregados neste processo são geralmente à base de níquel (ALI ZADEH SAHRAEI *et al.*, 2017; MENEZES, MANFRO e SOUZA, 2018), mas a reforma a vapor também já foi realizada com sucesso por meio de catalisadores à base de rutênio (KOUSI *et al.*, 2017), cobalto (DOBOSZ *et al.*, 2018) e metais nobres como platina, paládio e ródio (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014).

3.4.2 Oxidação parcial

Na oxidação parcial, o substrato reage com oxigênio ou ar, liberando grandes quantidades de energia e alcançando temperaturas tão altas quanto 1000 °C (AHMED e KRUMPELT, 2001). Como resultado, calor externo não precisa ser fornecido ao processo uma vez que a reação é iniciada (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014).

Algumas das principais reações de oxidação do glicerol são apresentadas pelas equações 3.9 a 3.12 (LEAL, SORIA e MADEIRA, 2016):





O processo de oxidação parcial do glicerol pode ser aprimorado por meio do controle dos parâmetros de operação. A pressão, por exemplo, demonstrou ter um efeito negativo sobre a oxidação parcial, sendo preferível que o processo seja conduzido a pressão atmosférica (WANG, 2010).

3.4.3 Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é um processo que une características da reforma a vapor e da oxidação parcial. Neste sentido, a parcela que se oxida libera parte da energia térmica a ser absorvida pelo vapor (LEAL, SORIA e MADEIRA, 2016). As reações principais deste processo são as mesmas mencionadas nos itens 3.4.1 e 3.4.2.

Apesar de apresentar vantagens do ponto de vista energético, a reforma autotérmica possui menor capacidade de geração de hidrogênio se comparada à reforma a vapor (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014). Esta diferença decorre do fato de que as reações de oxidação produzem dióxido de carbono, o que limita as reações posteriores de *Water Gas Shift*, que ajudam a aumentar a concentração final de hidrogênio (LEAL, SORIA e MADEIRA, 2016).

3.4.4 Reforma em fase líquida

A reforma em fase líquida foi inicialmente introduzida por Cortright, Davda e Dumesic, da Universidade de Wisconsin, por meio de uma publicação na revista Nature em 2002 (CORTRIGHT, DAVDA e DUMESIC, 2002). Assim como em outros processos, a reforma em fase líquida pode apresentar diferentes reações além da reforma completa, como as reações de *Water Gas Shift* e metanação (CORONADO, I. *et al.*, 2018). Os dados atuais indicam que este processo apresenta menor produção de

hidrogênio e é menos eficiente se comparado à reforma a vapor (NDA-UMAR *et al.*, 2018).

Apesar de algumas desvantagens, a conversão de glicerol em hidrogênio por reforma em fase líquida é favorecida por sua temperatura relativamente baixa, a não necessidade de vaporizar água e glicerol e o fato de que reações de decomposição indesejadas são minimizadas (SERETIS e TSIAKARAS, 2016). É comum que este processo seja realizado na presença de catalisadores à base de platina ou níquel, sendo possível alcançar taxas de conversão de glicerol da ordem de 98% (NDA-UMAR *et al.*, 2018).

3.4.5 Reforma supercrítica

Diz-se que a água está na condição supercrítica quando temperatura e pressão estão acima do ponto crítico ($T_C = 647 \text{ K}$; $P_C = 22,1 \text{ MPa}$) (MARKOČIČ *et al.*, 2013). Como o próprio nome indica, o processo de reforma supercrítica utiliza água supercrítica e tem sido visto como uma forma promissora de produção de hidrogênio. Quando nesta condição, a água apresenta algumas vantagens como uma baixa constante dielétrica, o que afeta a solubilidade dos componentes, reduzindo o tempo de reação e a demanda de energia no reator (PATCHARAVORACHOT *et al.*, 2016).

Tratando-se da reforma de biomassa, o processo é vantajoso uma vez que não exige uma etapa de secagem, mas um elevado gasto de energia é demandado para compressão (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014). A reforma supercrítica do glicerol foi reportada em diversos estudos. Os catalisadores utilizados podem ser à base de zinco, titânio, rutênio, sódio, entre muitos outros. As temperaturas de operação podem variar desde valores próximos à temperatura crítica da água a valores superiores a 1000 K (MARKOČIČ *et al.*, 2013).

3.4.6 Reforma seca

A reforma seca do glicerol tem atraído atenção tanto do ponto de vista ambiental como industrial. O processo de reforma por meio de dióxido de carbono é particularmente

interessante pelo fato de o glicerol ser um composto renovável e pela possibilidade de se converter CO_2 em gás de síntese ou em gases de alto valor agregado (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014). Assim como em outros processos de reforma, a formação de depósitos de carbono é um problema a ser controlado na reforma a seca (EDWARDS e MAITRA, 1995).

A conversão de glicerol por reforma seca já foi estudada para diferentes catalisadores. Um recente estudo obteve a mesma temperatura ótima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ para catalisadores Ni/CaO e Re-Ni-CaO (MOHD ARIF *et al.*, 2018). Em outro trabalho, o mesmo processo foi realizado sob temperaturas de 650 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e demonstrou ser possível converter até 96% do glicerol sob condições ótimas (CHENG *et al.*, 2014).

3.4.7 Pirólise

Define-se por pirólise a degradação de uma substância por meio da adição de calor na ausência de oxigênio, resultando em carvão (*char*) e em produtos líquidos e gasosos (DEMIRBAŞ e ARIN, 2002). Este processo é subdividido principalmente em carbonização, pirólise convencional, pirólise rápida, pirólise *flash* (líquida ou gasosa), pirólise a vácuo, metano-pirólise e hidro-pirólise, conforme sua taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência e produtos desejados (GAMA VIEIRA *et al.*, 2018).

O processo de pirólise já foi aplicado com sucesso ao glicerol. Em uma avaliação teórica e experimental sobre o assunto, Fantozzi *et al.* (2016) identificaram que temperaturas da ordem de 750 - $800\text{ }^\circ\text{C}$ asseguram um aumento na fase gasosa dos produtos, e concentrações molares de hidrogênio podem chegar a quase 50% (FANTOZZI *et al.*, 2016). A pirólise do glicerol também foi avaliada para diferentes condições, sendo identificada a predominância de CO , H_2 , CH_4 e C_2H_4 no gás resultante. A variação da temperatura, do fluxo do gás de arraste e diâmetro das partículas exerceu forte efeito sobre a reação e a composição dos produtos (VALLIYAPPAN, BAKHSHI e DALAI, 2008).

3.4.8 Processos biológicos

Vários métodos biológicos para a produção de hidrogênio a partir de glicerol já foram avaliados e estão disponíveis na literatura científica. Quando utilizado como matéria-prima, o glicerol apresenta pontos positivos durante sua bioconversão, como a não necessidade de pré-tratamento e a possibilidade de se utilizar glicerol bruto. Diferentes inóculos já foram empregados em tal processo, incluindo culturas de *Halanaerobium saccharolyticum*, *Enterobacter aerogenes* e *Rhodopseudomonas palustres* (SARMA *et al.*, 2012).

Boa parte dos estudos é voltada para reatores em batelada (FERNANDES *et al.*, 2010; SABOURIN-PROVOST e HALLENBECK, 2009), mas processos contínuos também podem ser realizados com sucesso (ITO *et al.*, 2005). Da mesma forma, a qualidade do glicerol pode variar, uma vez que já foram utilizados tanto glicerol bruto como glicerina pura. O glicerol bruto, todavia, tende a ser mais vantajoso uma vez que dispensa etapas de purificação e possui maior conteúdo energético (SARMA *et al.*, 2012).

CAPÍTULO 4 – COGERAÇÃO E CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs)

4.1 Cogeração

Define-se por cogeração ou CHP (do inglês *Combined Heat and Power*) a geração simultânea de energia elétrica e térmica a partir de uma única fonte de energia comum. A integração destas duas formas de energia não é recente, tendo sido aplicada em instalações industriais desde o início dos anos 1880, quando vapor era a principal fonte de energia (ISA, TAN e YATIM, 2017). A caracterização de um sistema de cogeração pode ser feita com base no combustível empregado, no equipamento utilizado para conversão energia (acionador primário), no tipo de consumidor e na forma de energia prioritária, conforme será abordado a seguir.

4.1.1 Combustível empregado e tipo de consumidor

A cogeração pode ser aplicada para uma grande variedade de combustíveis e estar presente em diversas aplicações. Geralmente, há uma relação entre a disponibilidade de combustível e seu uso. Esta disponibilidade está também associada ao tipo de consumidor, como é o caso dos exemplos mencionados a seguir:

- Bagaço de cana na indústria sucroalcooleira: neste setor, etanol e açúcar são produzidos. A energia térmica e a eletricidade consumidas pela instalação são produzidas a partir de sistemas de cogeração que utilizam bagaço de cana como combustível (ENSINAS *et al.*, 2006). Para tal, turbinas a vapor constituem uma tecnologia madura e confiável, enquanto sistemas alternativos, como os que se utilizam da gaseificação, se apresentam como uma opção de aproveitamento energético para o futuro (KAMATE e GANGAVATI, 2009).
- Gás natural em plataformas flutuantes de petróleo (*FPSOs*): as plataformas flutuantes coletam, processam, armazenam e transferem petróleo e derivados e, para tal, necessitam de energia (VELOSO *et al.*, 2018). Neste contexto, o gás natural disponível nas plataformas pode ser utilizado como combustível para

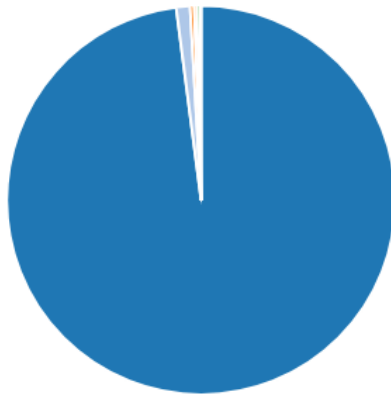
cogeração por meio de tecnologias variadas como turbinas a gás, motores alternativos, turbinas a vapor e ciclos combinados (BARBOSA *et al.*, 2018).

- Licor negro na indústria de papel e celulose: a produção de papel e celulose envolve altas demandas de energia, e os custos energéticos podem variar desde uma média de 16% até valores tão altos quanto 30% (SETIS, [S.d.]). O licor negro, um subproduto desta indústria, pode ser utilizado como combustível para fornecer parte da energia necessária para o setor (KRAMER *et al.*, 2009).
- Biogás em estações de tratamento de esgoto (ETEs): o biogás produzido pelo processo fermentativo em ETEs deve ser queimado por questões ambientais, já que o gás não queimado pode contribuir para o acréscimo de poluentes como metano e sulfeto de hidrogênio na atmosfera (SILVA, T. C. F., 2015). Neste sentido, a energia liberada na combustão do biogás pode ser utilizada para suprimento da demanda energética da própria estação, por meio, por exemplo, de microturbinas a gás (BARROS, 2015).
- Glicerol na indústria de biodiesel: glicerol, um subproduto abundante na transesterificação de triglicerídeos, já foi avaliado como um potencial combustível para cogeração na indústria de biodiesel. Uma avaliação da queima de glicerol em caldeira indicou que a cogeração por meio deste composto é viável economicamente para o cenário brasileiro (ALBARELLI, SANTOS e HOLANDA, 2011). Apesar deste resultado, outros usos do glicerol como combustível para cogeração na indústria de biodiesel não foram encontrados na literatura.

A relação entre o uso de determinado combustível para cogeração e sua disponibilidade também pode ser observada na Figura 4.1. O uso de bagaço de cana, por exemplo, é praticamente restrito ao setor sucroalcooleiro. Na mesma linha, a aplicação de licor negro se concentra na indústria de papel e celulose, da qual é um subproduto. Em casos particulares nos quais não há disponibilidade de subprodutos combustíveis, combustíveis tradicionais como diesel e gás natural são frequentemente empregados. É o caso de hotéis, hospitais, shopping centers, universidades, restaurantes populares e edifícios corporativos.

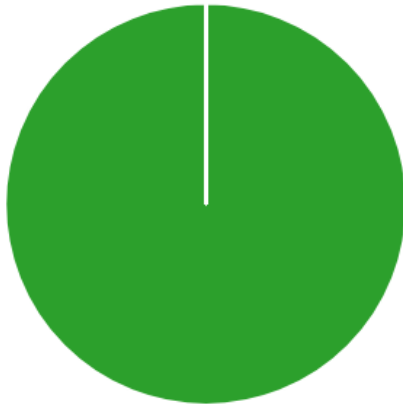
Figura 4.1: Divisão de combustíveis na cogeração por segmento de atividade.

UNIDADES DE COGERAÇÃO QUE UTILIZAM BIOMASSA DE CANA POR SEGMENTO DE ATIVIDADE



- Sucro-Alcooleiro
- Extrativa Mineral
- Siderurgia e Metalurgia
- Mecânica
- Papel e Celulose
- Outras Indústrias
- Química e Petroquímica
- Têxtil
- Alimentos e Bebidas
- Hospitais e Hotéis
- Shopping Centers e Edifícios Corporativos
- Comércio e Serviços

UNIDADES DE COGERAÇÃO QUE UTILIZAM LICOR NEGRO POR SEGMENTO DE ATIVIDADE



- Sucro-Alcooleiro
- Extrativa Mineral
- Siderurgia e Metalurgia
- Mecânica
- Papel e Celulose
- Outras Indústrias
- Química e Petroquímica
- Têxtil
- Alimentos e Bebidas
- Hospitais e Hotéis
- Shopping Centers e Edifícios Corporativos
- Comércio e Serviços

UNIDADES DE COGERAÇÃO QUE UTILIZAM ÓLEO DIESEL POR SEGMENTO DE ATIVIDADE



- Sucro-Alcooleiro
- Extrativa Mineral
- Siderurgia e Metalurgia
- Mecânica
- Papel e Celulose
- Outras Indústrias
- Química e Petroquímica
- Têxtil
- Alimentos e Bebidas
- Hospitais e Hotéis
- Shopping Centers e Edifícios Corporativos
- Comércio e Serviços

Fonte: (COGEN, 2017).

4.1.2 Acionador primário

A escolha pelo melhor acionador primário depende de fatores econômicos e das demandas por eletricidade e calor. Os principais acionadores primários empregados em sistemas de cogeração são:

- Turbinas a vapor: são um dos mais versáteis e antigos acionadores primários atualmente em uso. São empregadas em processos industriais nos quais combustíveis sólidos ou residuais estão disponíveis para uso. Alguns dos setores que utilizam turbinas a vapor para cogeração são as indústrias de papel, química, metalúrgica, de alimentos e de açúcar e álcool (EPA, 2017). Uma das vantagens deste tipo de acionador primário é a possibilidade de usar uma grande variedade de combustíveis, aumentando sua versatilidade (BARJA, 2006);
- Turbinas a gás: são usadas extensivamente em aplicações de cogeração, constituindo uma opção eficiente, econômica e confiável. Segundo dados de 2014 (EPA, 2017), as turbinas a gás respondiam por mais de 60% da capacidade instalada de cogeração nos Estados Unidos, sendo a maior parte associada a ciclos combinados;
- Microturbinas: são apropriadas para aplicações de cogeração, pois o calor residual também pode ser aproveitado em uma caldeira de recuperação ou utilizado diretamente. Os setores que mais empregam este acionador são o comercial (hotéis, asilos), institucional (prédios públicos) e industrial (indústria de alimentos, setor de manufatura) (EPA, 2017);
- Motores alternativos de combustão interna: na maior parte dos casos, tratam-se de motores de ignição por centelha utilizando gás natural e outros combustíveis gasosos. São comumente utilizados em universidades, hospitais, estações de tratamento de água, residências e em instalações industriais e comerciais (EPA, 2017).
- Motores Stirling: por terem combustão externa, possuem a vantagem de preservar a estrutura química do fluido de trabalho (MARION, LOUAHLIA e GUALOUS, 2016). Sua aplicação em sistemas de cogeração é limitada por fatores como baixa potência específica, dificuldade de ajustar a potência de saída e o fato de sua eficiência decair com o aumento da temperatura de trabalho (LIU, SHI e FANG, 2014);

- Células a combustível: o calor geralmente é recuperado na forma de água quente ou vapor de baixa pressão, mas a qualidade do calor depende do tipo da célula a combustível utilizada. Enquanto as células dos tipos PEMFC e DMFC operam a temperaturas relativamente baixas e fornecem calor de baixa qualidade, as células SOFC e MCFC podem ser usadas para gerar vapor de média pressão (até cerca de 10 bar), apesar da principal aplicação estar associada à recuperação de calor na entrada de processos (EPA, 2017).

A Tabela 4.1 sumariza algumas das características dos acionadores primários mais comuns em sistemas de cogeração.

Tabela 4.1: Resumo dos principais acionadores primários aplicados a cogeração.

Característica	Tecnologias				
	Motor alternativo	Turbina a gás	Microturbina	Célula a combustível	Turbina a vapor
Faixa de potência (MW)	0.01-10	1-300	0.03-0.33	0.005-2.8	0.1-250
Eficiência elétrica (%)	30-42	24-36	25-29	38-42	5-7
Eficiência de cogeração (%)	77-83	65-71	64-72	62-75	80
Custo de instalação (US\$/kW)	1400-2900	1300-3300	2500-3200	4600-10000	670-1100
Custos operacionais (centavos de US\$/kWh)	0.9-2.4	0.9-1.3	0.8-1.6	3.6-4.5	0.6-1.0
Relação eletricidade/calor	0.6-1.2	0.6-1.0	0.5-0.8	1.3-1.6	0.07-0.10
Saída térmica (BTU/kWh)	2900-6100	3400-6000	4400-6400	2200-2600	30000-50000
Pressão do combustível (bar)	0.07-5.17	6.9-34.5	3.4-9.7	0.34-3.10	n/a
Eficiência de carga parcial	Atende carga total e parcial	Melhor em carga total	Melhor em carga total	Melhor em carga total	Atende carga total e parcial
Tipo de saída térmica	Vapor de baixa pressão, água quente, aquecimento de ambiente, água refrigerada	Vapor de baixa ou alta pressão, água quente, calor para processo, água refrigerada	Vapor de baixa pressão, água quente, água refrigerada	Vapor de baixa pressão, água quente, água refrigerada	Vapor de baixa ou alta pressão, água quente, água refrigerada
Combustíveis	Pode ser operado com uma variedade de combustíveis líquidos e gasosos. Para cogeração, o mais comum é o gás natural			Hidrogênio, gás natural, propano, metanol	Geralmente usam combustíveis sólidos em caldeiras

Fonte: (DOE, 2017).

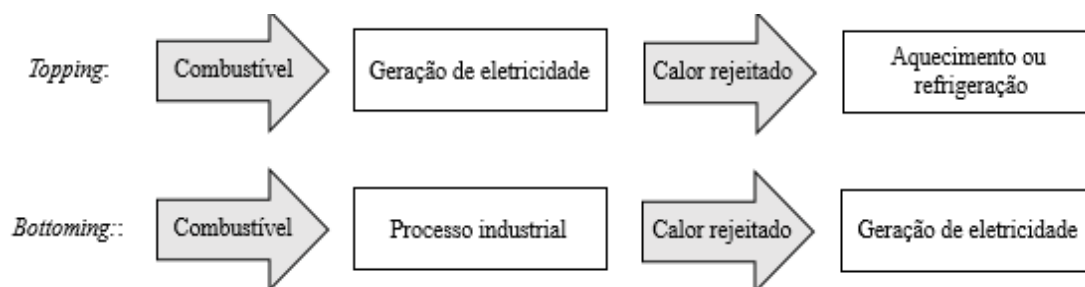
4.1.3 Forma de energia prioritária

Um sistema de cogeração pode ser classificado de acordo com a forma energia (elétrica ou térmica) que recebe prioridade no dimensionamento. Neste sentido, um sistema pode ser classificado como (AL MOUSSAWI, FARDOUN e LOUAHLIA, 2017):

- *Topping*: dá prioridade à produção de eletricidade. O combustível é primariamente usado para a geração elétrica, enquanto a energia térmica é um subproduto. O princípio *topping* é o método mais popular;
- *Bottoming*: prioriza a produção de calor. O produto primário é energia térmica de alta temperatura, enquanto a eletricidade é gerada a partir da recuperação do calor residual do processo. Este método é apropriado (e, em geral, limitado) a processos que exigem altas temperaturas, como ocorre nas indústrias de cimento, cerâmica e aço.

A Figura 4.2 apresenta o esquema geral dos métodos de cogeração *topping* e *bottoming*.

Figura 4.2: Esquemática da cogeração *topping* e *bottoming* (adaptada).



Fonte: (AL MOUSSAWI, FARDOUN e LOUAHLIA, 2017)

4.1.4 Legislação brasileira e cogeração no Brasil

A cogeração de energia no Brasil teve como marco regulatório a Lei N° 9.704, de 7 de julho de 1995. Esta lei, juntamente ao Decreto N° 2.003, de 10 de setembro de 1996, definia as figuras do produtor independente e do autoprodutor de energia elétrica (BARJA, 2006).

Atualmente, a ANEEL se baseia na definição de cogeração qualificada, introduzida pela Resolução Normativa N° 235, de 14 de novembro de 2006, que apresenta requisitos a serem cumpridos por cogeneradores que pretendam se beneficiar de políticas de incentivo. Esta resolução define desde os requisitos para a qualificação do produtor de energia como os procedimentos para solicitação e as obrigações a serem cumpridas. Ainda de acordo com esta resolução, são definidos parâmetros envolvidos na classificação da cogeração qualificada:

- Energia da fonte (E_f): é a energia em kW recebida pela central cogeneradora. No caso dos combustíveis, depende de seu PCI;
- Energia da utilidade eletromecânica (E_e): é a energia eletromecânica líquida, em kW, produzida pela central. É obtida subtraindo-se da energia bruta o consumo em serviços elétricos auxiliares da central;
- Energia da utilidade calor (E_t): é a energia térmica líquida, em kW, produzida pela central. É obtida subtraindo-se da energia bruta as energias de baixo potencial térmico que retornam à central;

Para que uma central geradora se enquadre no conceito de cogeração qualificada, a central deve estar devidamente regularizada frente à ANEEL de acordo com a legislação específica e com a Resolução N° 112, de 18 de maio de 1999. Além disto, as equações 4.1 e 4.2 devem ser respeitadas. Os coeficientes X e Fc%, mencionados na equação 4.2, assumem diferentes valores conforme a potência operada pela unidade cogeneradora e o combustível empregado (vide Tabela 4.2) (ANEEL, 2006).

$$\frac{E_t}{E_f} \geq 15 \% \quad (4.1)$$

$$\frac{\left(\frac{E_t}{E_f}\right)}{X} + \frac{E_e}{E_f} \geq Fc\% \quad (4.2)$$

Uma vez enquadrado como cogenerador qualificado, o produtor de energia torna-se aderente às políticas governamentais de incentivo, podendo ser classificado como micro ou minigerador e se beneficiar da exportação de excedentes de energia gerados, conforme definido pelas Resoluções Normativas N° 482 de 2012 e modificada pela Resolução N° 687 de novembro 2015 (CHP BRASIL, 2017).

Atualmente, a capacidade instalada de cogeração no Brasil tem crescido constantemente, e passou de cerca de 10 GW em 2009 para mais de 18 GW em abril de 2019 (COGEN, 2019). A Figura 4.3 apresenta o progresso da capacidade da cogeração brasileira, incluindo os acréscimos observados a cada período.

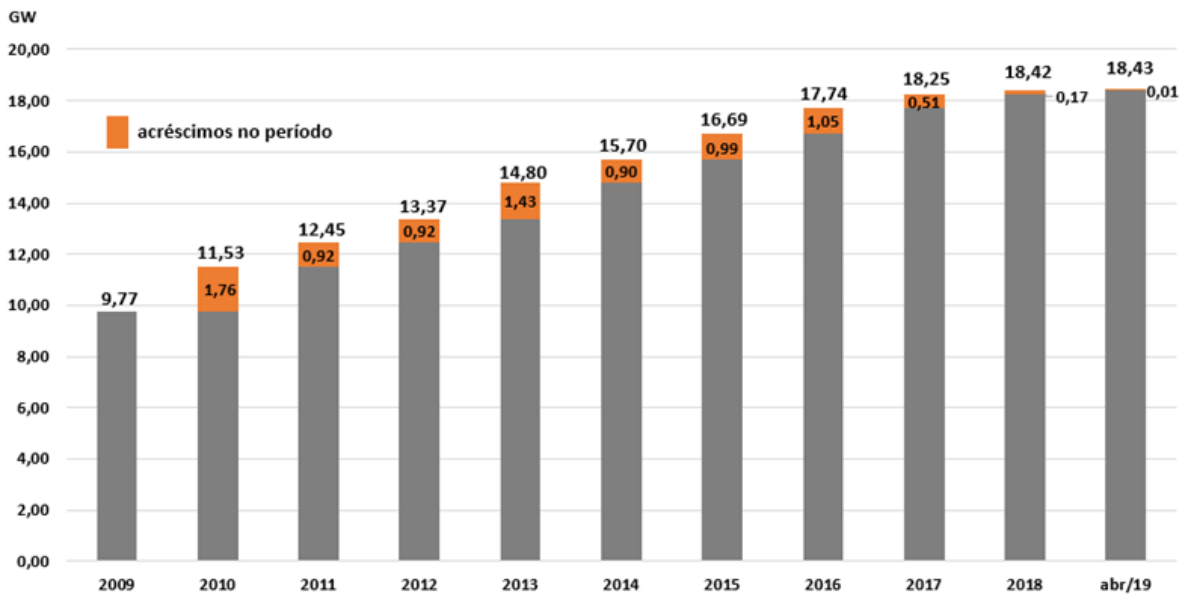
Tabela 4.2: Valores para os coeficientes X e Fc% para classificação de cogeração qualificada (ANEEL, 2006).

Fonte/potência elétrica instalada	X	Fc%
<i>Derivados de petróleo, gás natural e carvão</i>		
Até 5 MW	2,14	41
Acima de 5 MW e até 20 MW	2,13	44
Acima de 20 MW	2,00	50
<i>Demais combustíveis</i>		
Até 5 MW	2,50	32
Acima de 5 MW e até 20 MW	2,14	37
Acima de 20 MW	1,88	42
<i>Calor recuperado de processo</i>		
Até 5 MW	2,60	25
Acima de 5 MW e até 20 MW	2,17	30
Acima de 20 MW	1,86	35

A maior parte da energia gerada por cogeração no Brasil é proveniente da biomassa, da qual o representante mais utilizado é o bagaço de cana de açúcar. Dos pouco mais de 18 GW de capacidade instalada por cogeração em 2017, cerca de 14 GW utilizavam biomassa, sendo 11 GW apenas referentes ao bagaço de cana. No mesmo ano, outras fontes secundárias incluíam gás natural (3 GW), biogás (331 MW) e energia solar (978 MW) (COGEN, 2018).

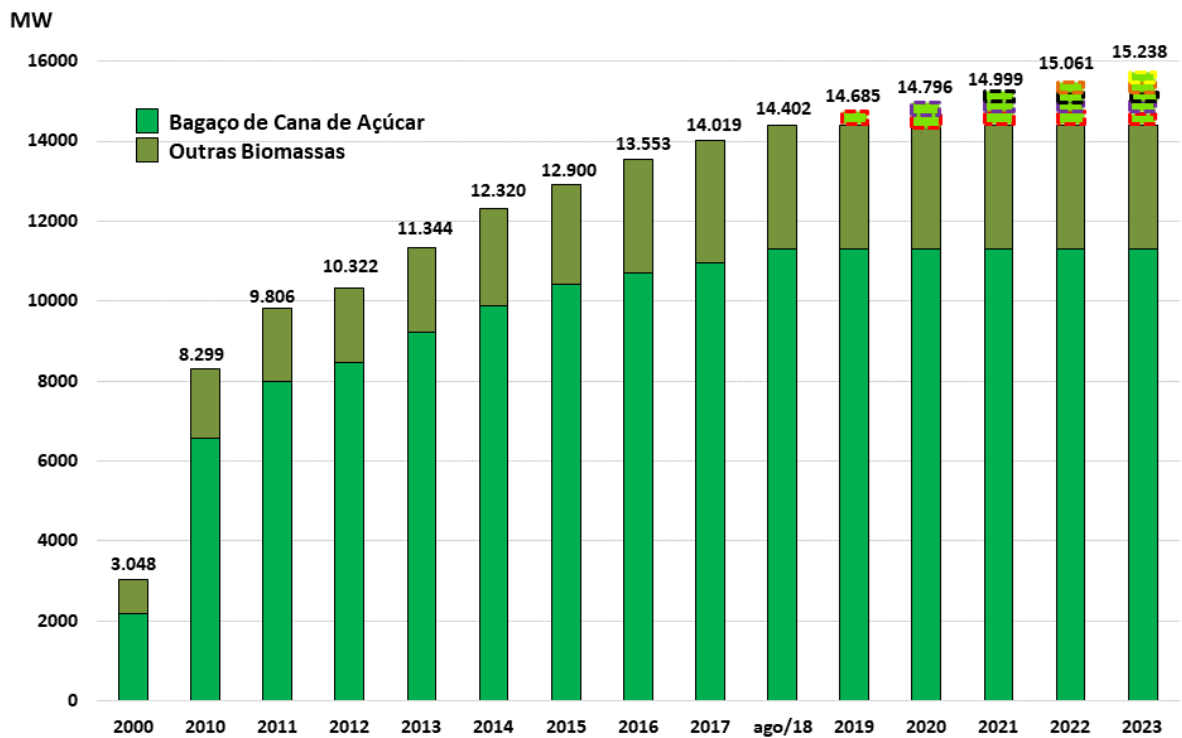
A Figura 4.4 apresenta a crescente participação da biomassa na cogeração do Brasil, incluindo projeções para anos posteriores com base nos empreendimentos em construção. Apesar da já mencionada predominância do bagaço de cana no setor, outras biomassas, como madeira e casca de arroz, também podem aparecer em menor proporção (COGEN, 2018).

Figura 4.3: Evolução da cogeração no Brasil.



Fonte: (COGEN, 2019).

Figura 4.4: Evolução da biomassa na cogeração no Brasil.

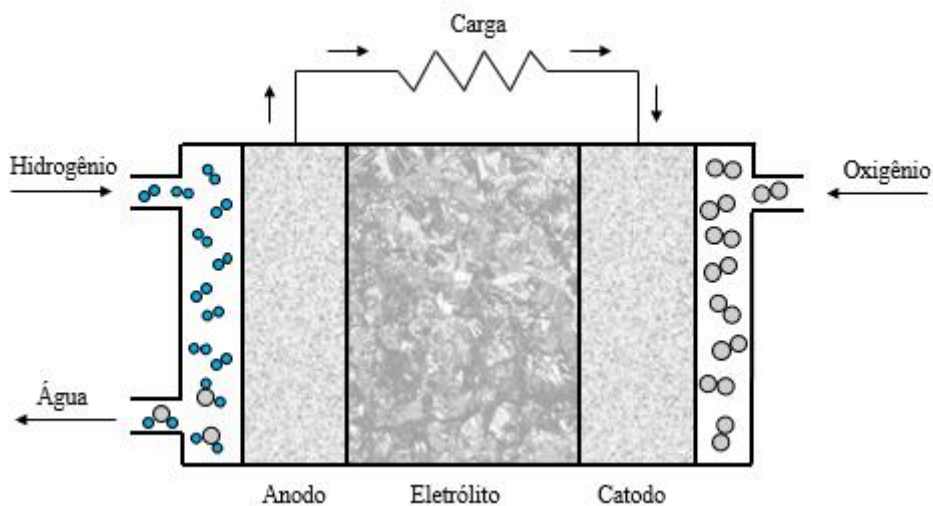


Fonte: (COGEN, 2018).

4.2 Células a combustível e as SOFCs

Células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia química de um combustível diretamente em eletricidade gerando, simultaneamente, calor residual e água. Em geral, este equipamento consiste em uma camada de eletrólito cercada por um anodo e por um catodo porosos em cada lado (KAKAÇ, PRAMUANJAROENKIJ e YANG, 2007). O combustível, frequentemente hidrogênio, é suprido continuamente ao anodo enquanto o oxidante é fornecido pelo lado do catodo. A Figura 4.5 apresenta uma configuração simplificada de uma célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC).

Figura 4.5: Configuração simplificada de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC).



Células a combustível podem variar de acordo com o material, temperatura de operação e portador de carga. Os tipos mais comuns incluem células de membrana trocadora de prótons (PEMFC), de metanol direto (DMFC), de carbonato fundido (MCFC), de ácido fosfórico (PAFC), de óxido sólido (SOFC) e alcalina (AFC) (ARSHAD *et al.*, 2018). A Tabela 4.3 apresenta as principais características associadas a alguns dos tipos de célula a combustível.

Tabela 4.3: Características dos principais tipos de células a combustível
(ARSHAD *et al.*, 2018).

Tipo	Temperatura (°C)	Eletrólito	Eletrodo	Catalisador	Portador de carga
PEMFC	40-80	Membrana polimérica hidratada	Carbono	Platina	H ⁺
AFC	65-220	Hidróxido de potássio em matriz de amianto	Platina	Platina	OH ⁻
PAFC	205	Ácido fosfórico estabilizado em SiC	Carbono	Platina	H ⁺
MCFC	650	Carbonato líquido imobilizado em LiAlO ₂	Níquel e óxidos de níquel	Material do eletrodo	CO ₃ ⁺
SOFC	600-1000	Perovskitas	Perovskita e perovskita/metal	Material do eletrodo	O ⁻

Dentre estes muitos tipos de células a combustível, a SOFC é particularmente interessante devido à alta eficiência e à habilidade de operar combustíveis fósseis diretamente. Mesmo gases potencialmente nocivos a células, como o monóxido de carbono, que outras células a combustível não são capazes de operar, são usados na SOFC para produzir eletricidade eletroquimicamente (HAJIMOLANA *et al.*, 2011).

CAPÍTULO 5 – MODELAGEM MATEMÁTICA E ECONÔMICA

A escolha pela melhor abordagem a ser utilizada em um estudo teórico deve passar pela definição de uma modelagem matemática adequada. Neste capítulo são detalhadas as condições sob as quais a simulação da planta de biodiesel realizada por Galarza (2017) foi realizada, bem como as considerações aplicadas ao processo de reforma a vapor do glicerol e à simulação da célula a combustível de óxido sólido nesta dissertação. Por fim, são descritas algumas modificações aplicadas ao estudo de Galarza (2017), além da análise econômica para os equipamentos e componentes envolvidos no projeto.

5.1 Modelagem da planta de biodiesel realizada por Galarza (2017)

A modelagem da planta de produção de biodiesel foi retirada do trabalho desenvolvido por Galarza (GALARZA, 2017). As reações químicas associadas à planta de biodiesel foram realizadas com auxílio do software computacional Aspen HYSYS V8.4[®] retiradas de Galarza (2017).

A transesterificação simulada por Galarza (2017) consiste em um processo comum operando óleo de soja geneticamente modificada como única matéria-prima. Metanol e hidróxido de sódio são usados como álcool e catalisador, respectivamente. O processo é iniciado com o óleo de soja sendo aquecido e misturado com álcool e catalisador em um reator de transesterificação. A mistura formada é mantida a 60 °C durante o tempo de reação, e é então movida para um destilador a fim de recuperar o metanol residual. Os produtos remanescentes são então lavados com água destilada, produzindo os principais produtos do processo: biodiesel e glicerol bruto. Enquanto o biodiesel é purificado ao ter água, álcool e óleo residuais removidos, o glicerol bruto também é submetido a um processo de refino. Primeiro, ácido fosfórico é adicionado a fim de remover o catalisador, deixando o reator na forma de fosfato trissódico. Em seguida, o álcool residual é separado dos produtos remanescentes, resultando em um metanol de alta pureza e uma mistura de glicerol (87.14%) e água (12.86%). A instalação simulada tem capacidade para produzir 2.25 m³ de biodiesel por hora e é programada para

operar por 7920 horas por ano. Horas remanescentes são excluídas da produção e reservadas para manutenção.

Para a avaliação do comportamento químico tanto do óleo de soja como das outras substâncias e produtos envolvidos, é preciso conhecer os valores da entalpia e da entropia de formação ou da energia de formação de Gibbs de cada uma das substâncias individuais envolvidas na reação, bem como sua dependência da temperatura (ANIKEEV e FAN, 2014). Como tais informações não estão disponíveis para boa parte dos componentes, a solução é recorrer a métodos teóricos como o método de Joback (JOBACK e REID, 1987).

É importante ressaltar, todavia, que a falta de dados experimentais na literatura força o uso de modelos que não necessariamente são apropriados para todas as estruturas moleculares. A título de exemplo, a medição experimental do ponto de ebulição normal de alguns triglicerídeos indicou erros de 70% para o método de Joback e de mais de 20% para dados estimados pelo software Aspen Plus (SANTANDER *et al.*, 2012).

Antes de se aprofundar nos cálculos destes parâmetros, todavia, é importante que sejam introduzidas suas respectivas definições. A seguir, cada uma destas propriedades é citada e detalhada, conforme descrito na literatura científica (ÇENGEL e BOLES, 2014):

- Massa molecular (M): é definida pela massa de um mol de determinada molécula, obtida por meio da soma da massa de todos os átomos que a compõem.
- Propriedades críticas (T_C , P_C e V_C): são as propriedades no ponto crítico, que é definido pelo ponto no qual as propriedades físicas do líquido e do gás se tornam idênticas.
- Ponto de fusão (T_f): representa a temperatura na qual ocorre a transição da fase sólida para a líquida a pressão atmosférica.
- Ponto de ebulição normal (T_b): é a temperatura na qual a pressão de vapor é igual à pressão atmosférica.
- Entalpia de formação (ΔH_f°): é definida como a variação na entalpia quando um composto é criado a partir dos elementos que os constituem.
- Energia de formação de Gibbs (ΔG°): é o incremento na energia livre de Gibbs associado à reação de formação de determinado composto, a temperatura ambiente e pressão atmosférica, em seu estado de gás ideal a partir dos elementos que o formam.

- Fator acêntrico (ω): foi inicialmente definido por Pitzer como uma forma de medir a magnitude com que as propriedades termodinâmicas de determinada substância variam em relação às aquelas estimadas por meio do princípio dos estados equivalentes (SAVILLE, 2011). Desde a primeira definição introduzida por Pitzer (equação 5.1), outras fórmulas foram propostas para o cálculo do fator acêntrico, conforme apresentado por Edmister (equação 5.2) e Chen, Dinivahi e Jeng (equação 5.3) (CHEN, DINIVAHÍ e JENG, 1993).

$$\omega = -\ln(P_{VP})_{T_r=0,7} - 1 \quad (5.1)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \ln(P_C) - 1 \quad (5.2)$$

$$\omega = \frac{0,3 \cdot (0,2803 + 0,4789 \cdot \theta) \cdot \ln(P_C)}{(1-\theta) \cdot (0,9803 - 0,5211 \cdot \theta)} - 1 \quad (5.3)$$

Nas equações acima, P_{VP} é a pressão de vapor, T_C é a temperatura crítica, T é a temperatura absoluta, $T_r = T/T_C$ é a temperatura reduzida, P_C é a pressão crítica, T_b é a temperatura de ebulição normal e $\theta = T_b/T_C$.

- Fator crítico de compressibilidade (Z_C): define a relação entre o volume molar real (medido) e os volume molar de um gás ideal.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de algumas das propriedades citadas para os triglicerídeos envolvidos na simulação. Os dados listados foram retirados de um estudo voltado para a predição de propriedades de biodiesel (GARCÍA *et al.*, 2010) e os cálculos foram baseados no método de Gani (GANI e CONSTANTINOU, 1996).

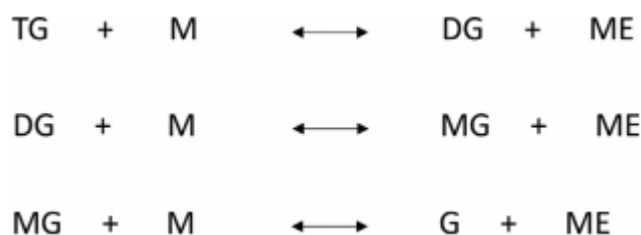
Tabela 5.1: Estimativa das principais propriedades das substâncias envolvidas na simulação computacional (GARCÍA *et al.*, 2010).

Composto	T_b (K)	T_c (K)	P_c (kPa)	V_c (m³/kmol)	ω
Trioleína	822,5	943,2	322,43	3,25	0,565
Trilinoleína	820,9	942,8	321,99	3,21	4,599
Tripalmitina	804,6	923,3	366,87	2,94	3,394
Triestearina	825,5	945,1	328,36	3,29	6,806

Uma vez conhecidas as propriedades a serem aplicadas no processo de simulação computacional, o próximo passo é abordar a modelagem escolhida para cada uma das reações presentes na configuração proposta.

Há um consenso quanto à forma como a transesterificação de triglicerídeos ocorre. Primeiramente, a molécula de triglicerídeo reage com um álcool, formando um diglicerídeo e um alquil éster do ácido graxo que foi liberado na reação. Em seguida, a reação continua e o diglicerídeo se transforma em monoglicerídeo, liberando mais uma molécula de alquil éster. Por fim, a última etapa é a divisão do monoglicerídeo em uma molécula de glicerol e mais uma de alquil éster (TREJO-ZÁRRAGA *et al.*, 2018). O mecanismo da transesterificação de um triglicerídeo na presença de metanol é exemplificado pela Figura 5.1.

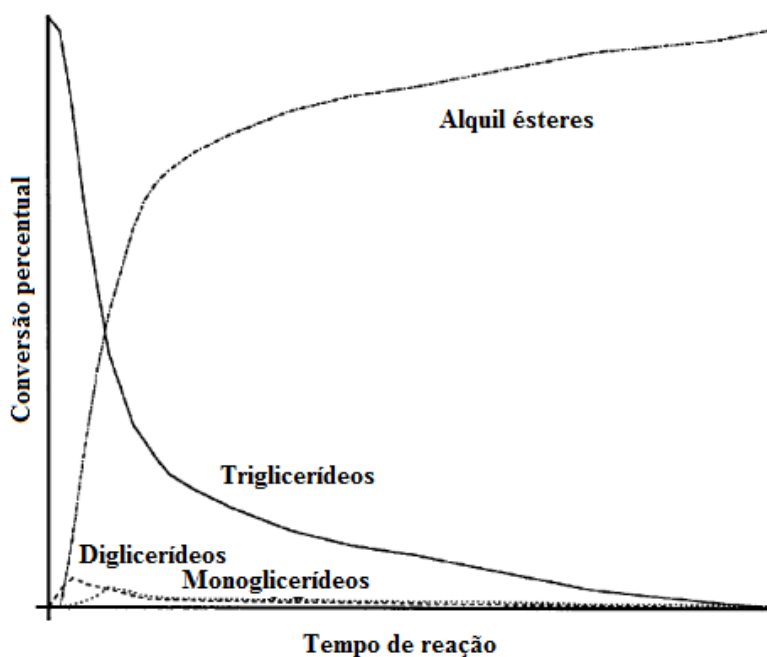
Figura 5.1: Etapas gerais da transesterificação de um triglicerídeo. TG – triglicerídeo, DG – diglicerídeo, MG – monoglicerídeo, M – metanol, ME – metil éster, G - glicerol.



Fonte: (TREJO-ZÁRRAGA *et al.*, 2018).

Neste sentido, a transesterificação de triglicerídeo segue etapas semelhantes, conforme apresentado qualitativamente pela Figura 5.2 em termos da concentração de cada componente em função do tempo de reação. Apesar da Figura 5.2 representar o comportamento genérico de toda reação de transesterificação, todavia, alguns parâmetros como concentração de cada substância e o pico de concentração para os glicerídeos intermediários podem variar de reação para reação (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

Figura 5.2: Comportamento qualitativo genérico da transesterificação.



Fonte: (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

A fim de simular o comportamento do reator de transesterificação, muitas considerações e simplificações são adotadas, variando de estudo para estudo. Isto ocorre pois a cinética de reação muda de acordo com cada parâmetro envolvido, desde a matéria-prima e o catalisador utilizados até o modo de operação sob o qual o processo é conduzido (TREJO-ZÁRRAGA *et al.*, 2018).

Apesar de alguns autores optarem por modelos específicos para definir a transesterificação, outros se utilizam do fato de esta reação já ser bastante conhecida e adotam taxas de conversão fixas para condições pré-fixadas. Taxas de conversão já foram adotadas para a transesterificação de óleo de soja (GRANJO, DUARTE e OLIVEIRA, 2017), de pinhão-mansão (OKULLO e TIBASIIMA, 2017) e de fritura (ABDURAKHMAN, PUTRA e BILAD, 2017), cada qual aplicável a suas respectivas condições e catalisadores. Os percentuais de conversão aplicados aos trabalhos mencionados se situam na faixa de 96 a 99%. Conforme será mencionado a seguir, a simulação realizada por Galarza (2017) considerou um valor de 95%, escolha que repercutiu nos dados utilizados na presente dissertação

Os parâmetros utilizados por Galarza (2017) para simulação da planta de biodiesel são apresentados na Tabela 5.2. As condições adotadas pelo autor se baseiam em dados da literatura voltados para cada um dos processos avaliados.

Tabela 5.2: Parâmetros empregados na simulação de Galarza (GALARZA, 2017).

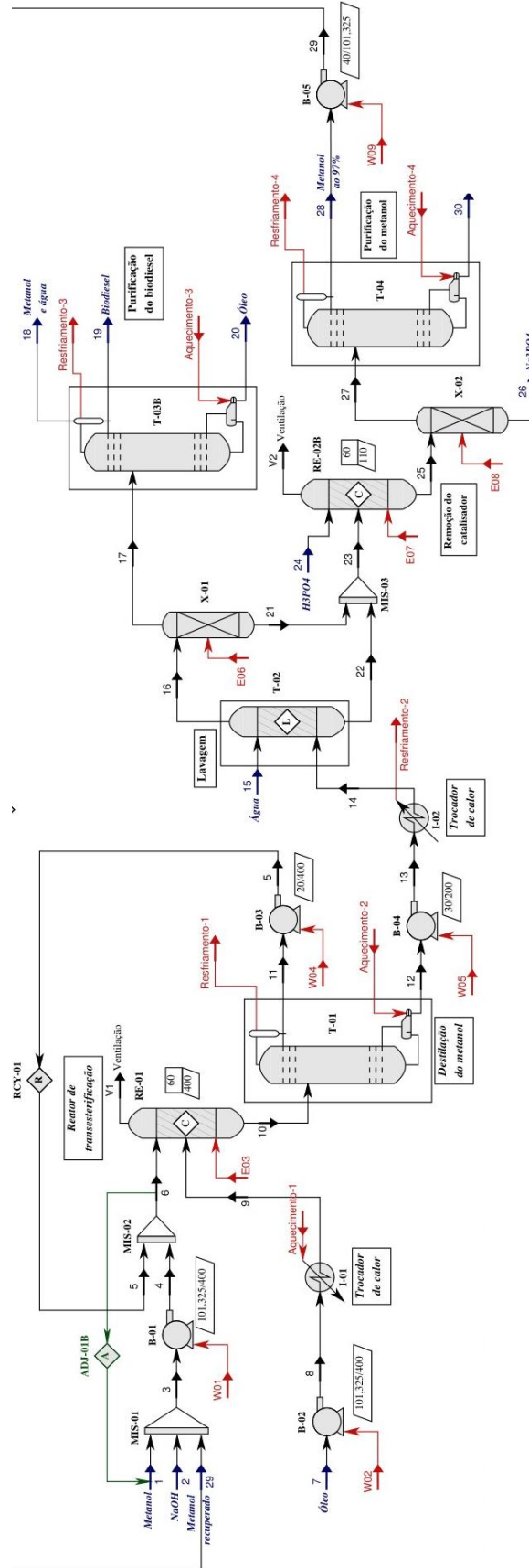
Processo	Condições
<i>Transesterificação (conversão de triglicerídeos em biodiesel e glicerol)</i>	Relação molar metanol/óleo de 6/1, reação a 60 °C e 400 kPa, com rendimento de 95%. Catalisador NaOH a 1% da massa do óleo
<i>Recuperação do metanol (94% da vazão recuperada)</i>	Pressão do condensador 20 kPa, pressão do refeedor 30 kPa, taxa de refluxo 2 e 5 pratos
<i>Lavagem com água (separação do metanol residual, catalisador e glicerol do biodiesel)</i>	Vazão de água 22kg/h, 4 etapas, pressão no topo 110 kPa e pressão no fundo 120 kPa
<i>Purificação do biodiesel (separação de fases entre biodiesel e óleo, metanol e água remanescentes)</i>	Pressão do condensador 10 kPa, pressão do refeedor 20 kPa, taxa de refluxo 2 e 4 pratos. Condensador parcial para facilitar a separação do biodiesel na parte de cima da coluna
<i>Remoção do catalisador (remoção do NaOH da fase glicerol)</i>	Rendimento de reação 99%, temperatura da reação 60 ° C e pressão de 110 kPa
<i>Purificação do metanol (obtenção de metanol com 9% de pureza)</i>	Pressão do condensador 40 kPa, pressão do refeedor 50 kPa, taxa de refluxo 2 e 10 pratos

Com base nos dados de consumo energético e produção de glicerol apresentados por Galarza (2017), procede-se um processo de reforma a vapor especialmente adaptado para a produção de gás de reforma a ser utilizado para suprimento total da demanda elétrica por meio de uma SOFC.

5.1.1 Resultados obtidos por Galarza (2017)

Uma vez que o presente trabalho parte dos resultados obtidos na simulação realizada por Galarza (2017), os valores estimados no referido estudo são apresentados na seção de modelagem matemática e não na seção de resultados. A planta de biodiesel simulada resultou em temperatura, pressão, fluxo mássico, entalpia e entropia para cada um dos pontos da configuração representada na Figura 5.3, com destaque ao ponto 30, que representa o glicerol que é produzido pela instalação e segue para a etapa de reforma a vapor. A Tabela 5.3 apresenta estes parâmetros e as substâncias presentes em cada ponto.

Figura 5.3: Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema convencional de geração de vapor.



Fonte: (GALARZA, 2017).

Tabela 5.3: Parâmetros termodinâmicos resultantes da modelagem da planta de biodiesel (GALARZA, 2017).

Pto.	Fluido	T [°C]	P [kPa]	m [kg/s]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg·K]
1	<i>Metanol</i>	25,0	101,3	$6.23 \cdot 10^{-2}$	-7473	1,457
2	<i>NaOH</i>	25,0	101,3	$5.83 \cdot 10^{-3}$	-9912	-31,130
3	<i>Metanol + NaOH</i>	25,7	101,3	$7.05 \cdot 10^{-2}$	-7681	-1,152
4	<i>Metanol + NaOH</i>	25,8	400,0	$7.05 \cdot 10^{-2}$	-7680	-0,798
5	<i>Metanol</i>	28,4	400,0	$6.33 \cdot 10^{-2}$	-7476	1,903
6	<i>Metanol + NaOH</i>	27,0	400,0	0.134	-7584	0,490
7	<i>Óleo</i>	25,0	101,3	0.583	-1916	2,790
8	<i>Óleo</i>	25,3	400,0	0.583	-1916	2,805
9	<i>Óleo</i>	60,0	400,0	0.583	-1855	3,028
10	<i>Mistura</i>	60,0	400,0	0.717	-3043	1,612
11	<i>Metanol</i>	28,2	20,00	$6.32 \cdot 10^{-2}$	-7475	1,122
12	<i>Biodiesel + glicerol</i>	97,3	30,00	0.654	-2550	1,716
13	<i>Biodiesel + glicerol</i>	97,4	200,0	0.654	-2550	1,785
14	<i>Biodiesel + glicerol</i>	60,0	200,0	0.654	-2626	1,460
15	<i>Água</i>	25,0	100,0	$6.11 \cdot 10^{-3}$	-15810	0,364
16	<i>Biodiesel + água</i>	59,2	110,0	0.591	-2128	1,659
17	<i>Biodiesel + água</i>	60,0	110,0	0.588	-2077	1,1,848
18	<i>Metanol + água</i>	209,2	10,00	$5.34 \cdot 10^{-3}$	-3197	4,574
19	<i>Biodiesel</i>	209,2	10,00	0.553	-1750	2,697
20	<i>Óleo</i>	396,9	20,00	$2.94 \cdot 10^{-2}$	-1053	4,755
21	<i>Glicerol</i>	60,0	110,0	$3.72 \cdot 10^{-3}$	-9815	-27,970
22	<i>Mistura</i>	60,0	120,0	$6.87 \cdot 10^{-2}$	-8087	-0,485
23	<i>Mistura</i>	60,0	110,0	$7.24 \cdot 10^{-2}$	-8176	-1,880
24	<i>H₃PO₄</i>	60,0	110,0	$4.76 \cdot 10^{-3}$	-2615	-6,286
25	<i>Mistura</i>	60,0	110,0	$7.72 \cdot 10^{-2}$	-7979	-1,026
26	<i>Na₃PO₄</i>	60,0	110,0	$8.01 \cdot 10^{-3}$	-5024	-13,440
27	<i>Metanol + água</i>	60,0	110,0	$6.91 \cdot 10^{-2}$	-8321	0,386
28	<i>Metanol (97%)</i>	43,25	40,0	$2.45 \cdot 10^{-3}$	-7654	1,681
29	<i>Metanol (97%)</i>	43,25	100,0	$2.45 \cdot 10^{-3}$	-7654	1,913
30	<i>Glicerol</i>	110,5	50,0	$6.67 \cdot 10^{-2}$	-8202	0,9481

5.1.2 Modificações no projeto original

Para otimizar a confiabilidade dos dados obtidos na simulação, algumas considerações adicionais foram feitas. As principais alterações em relação aos dados obtidos por Galarza (2017) se relacionam ao consumo elétrico, até então associado exclusivamente ao acionamento das bombas que circulam produtos e reagentes ao longo da instalação. A modificação proposta consiste na adição das potências exigidas para circulação da água de resfriamento e da potência exigida para a agitação da mistura do reator principal. A inclusão da eletricidade consumida por demais equipamentos auxiliares exigiria dados reais ou traria ao estudo uma subjetividade excessiva, de modo que esta potência será desconsiderada na presente análise.

Em todos os processos nos quais remoção de calor é exigida, será considerado que um condensador será utilizado com água à pressão de 400 kPa. A temperatura inicial da água é considerada como 25 °C e os condensadores possuem eficiência de troca de calor de 90%. Os cálculos assumem ainda que um acréscimo máximo de 4°C na temperatura da água é permitido. Como uma exceção, será considerado que o arrefecimento exigido pelos reatores pode ser suprido simplesmente pelo contato com o ar ambiente, de modo que nenhum condensador adicional será empregado para este fim.

Com base nas condições assumidas e na quantidade de calor a ser removido em cada etapa, a vazão de água pode ser calculada para cada condensador. Uma vez conhecida a vazão necessária, a potência da bomba pode ser imediatamente calculada, conforme as equações 5.4 e 5.5.

$$C_{arref} = \dot{m}_{cond} \cdot \Delta T_{m\acute{a}x} \cdot C_{p,\acute{a}gua} \cdot \eta_{TC} \rightarrow \dot{m}_{cond} = \frac{C_i}{15,048} \quad (5.4)$$

$$W_{arref} = \frac{\dot{m}_{cond} \cdot (P_s - P_e)}{\rho_{\acute{a}gua}} = \frac{C_i}{3762} \quad (5.5)$$

Na equações 5.4 e 5.5, C_i é o arrefecimento total necessário em kW, $\Delta T_{m\acute{a}x}$ é a variação máxima da temperatura da água em °C, $C_{p,\acute{a}gua}$ é o calor específico da água (4,18 kJ/kg.°C), η_{TC} é a eficiência de troca de calor (90%), W_i é o trabalho da bomba, $\rho_{\acute{a}gua}$ é a massa específica aproximada da água (1000 kg/m³) e P_s e P_e são as pressões de saída e entrada, em kPa.

Para a estimativa da potência necessária para a agitação da mistura no reator de transesterificação, medida necessária para garantir que a reação seja o mais completa quanto possível em um tempo suficientemente pequeno, foram tomados por base os valores adotados por Leevijit *et al.* (2006). O referido estudo adotou um valor para a potência elétrica requerida pelo agitador de 2,0 kW por metro cúbico de mistura, que consiste no valor máximo para o que a literatura até então classificava como “mistura intensa” (LEEVIJIT *et al.*, 2006).

O volume operado pelo reator (V_R) é calculado por meio dos fluxos de metanol, hidróxido de sódio e óleo de soja presentes na alimentação da instalação. Assim, o volume, em metros cúbicos, é dado pela equação 5.6. O multiplicador 3600 é utilizado para converter o fluxo de m^3/s para m^3/h , uma vez que o tempo de reação é adotado como 60 minutos.

$$V_R = \frac{3600 \cdot (\dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_7 + \dot{m}_{29})}{\rho_{\text{óleo}}} \quad (5.6)$$

Na equação 5.6, $\rho_{\text{óleo}}$ se refere à massa específica do óleo de soja a 60 °C, adotada como 928 kg/ m^3 conforme dados da literatura (DE ALMEIDA *et al.*, 2011). Apesar de a mistura também conter álcool e catalisador, o óleo representa a vasta maioria do volume de reagentes e sua densidade pode ser utilizada com segurança como referência para toda a mistura.

5.2 Modelagem da reforma a vapor

Na configuração proposta, após o fim das etapas de transesterificação, separação e purificação, o glicerol é bombeado e dividido em dois fluxos. Enquanto uma fração é direcionada a uma caldeira para ser queimada em conjunto com gás natural a fim de liberar calor para o processo de reforma a vapor, a outra é efetivamente submetida à reforma para gerar o gás rico em hidrogênio que será suprido à SOFC.

É importante ressaltar que apesar de o trabalho de Galarza (2017) também incluir a simulação de um processo de reforma a vapor do glicerol, o processo neste trabalho foi totalmente reestruturado, alterando principalmente a quantidade de gerar aproximadamente o hidrogênio necessário para suprimento da demanda elétrica. Esta opção se deve ao fato de a quantidade de gás reformado na simulação de Galarza (2017)

ser muito maior do que o necessário para suprimento da demanda elétrica da planta. Considerando que a eletricidade gerada a partir de SOFCs ainda é inviável economicamente, a geração de excedentes não se justifica, e a produção de muito mais hidrogênio em relação ao necessário não apresenta benefícios para a configuração proposta na presente dissertação. Ainda que a configuração aqui proposta possa ser otimizada do ponto de vista da produção e concentração de hidrogênio, tal aprimoramento não se justifica à aplicação de células a combustível uma vez que exigiria uma maior demanda térmica e maiores investimentos.

A simulação da reforma a vapor foi realizada por meio do software Aspen HYSYS V11. Os parâmetros considerados na modelagem computacional são apresentados na Tabela 5.4.

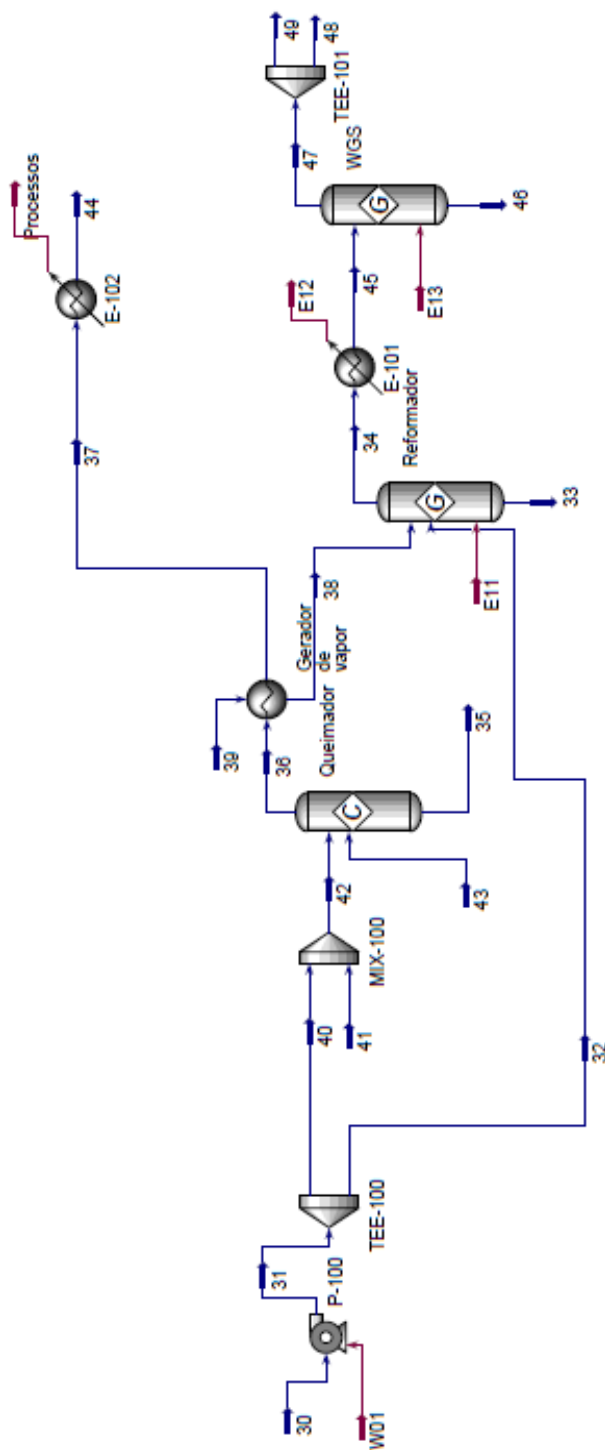
Tabela 5.4: Condições consideradas na simulação da reforma a vapor do glicerol.

Processo	Condições
<i>Separação dos fluxos do glicerol</i>	Porcentagem de glicerol reformado de 5%
<i>Co-combustão de glicerol e gás natural</i>	Pressão de 101,3 kPa, relação molar glicerol/gás natural de 2:1 e 10% de excesso de ar. Composição do gás natural de 88,5% de metano, 6,2% de etano, 2,2% de propano, 0,8% de butano, 1,8% de CO ₂ 0,5% de N ₂ , de acordo com uma composição média especificada comercialmente (GASMIG, 2019)
<i>Gerador de vapor</i>	Entrada de água a 20 °C e 200 kPa e saída a 500 °C
<i>Reformador a vapor</i>	Pressão de 103.3 kPa, temperatura de 700 °C e razão molar vapor/glicerol de 6:1. Inclui etapa de <i>Water Gas Shift</i> a 200 °C

Por fim, a configuração da reforma a vapor do glicerol utilizada nesta dissertação é apresentada pela Figura 5.4. O fluxo de glicerol (ponto 30), retirado da simulação de Galarza (2017), é dividido no separador TEE-100, sendo que uma parte (ponto 40) é queimada juntamente com gás natural (ponto 41) e ar (ponto 43). Os gases de exaustão (pontos 36, 37 e 44) são responsáveis por fornecer calor ao vapor para reforma (pontos 38 e 39) e a todos os demais processos envolvidos na produção de biodiesel e na reforma

do glicerol (representados pelo trocador E-102). É importante observar que apenas uma parte do gás de reforma é utilizada para suprir a demanda elétrica da planta (ponto 49), enquanto um excedente é gerado apesar da pequena quantidade de glicerol utilizada (ponto 48).

Figura 5.4: Esquema do reformador de glicerol simulado.



5.3 Modelagem da SOFC

Apesar de dados experimentais serem geralmente a melhor aproximação para compreender um processo físico, células de combustível são frequentemente estudadas por meio de análises teóricas e modelagens matemáticas. Esta opção se deve principalmente ao alto investimento associado a esses dispositivos, o que é especialmente relevante para SOFCs devido a seu alto custo de instalação e a alta qualidade que seu material exige a fim de suportar as altas temperaturas (HAJIMOLANA *et al.*, 2011; HUSSAIN, LI e DINCER, 2009). Neste sentido, o presente estudo se baseia em uma abordagem teórica para estimar o desempenho de células de combustível operando um gás de composição conhecida, resultante do processo de reforma a vapor do glicerol.

Para tal, valores associados à operação e ao dimensionamento de células a combustível de óxido sólido são empregados de acordo com a literatura científica. A Tabela 5.5 apresenta os principais parâmetros assumidos para a presente modelagem da SOFC.

Tabela 5.5: Parâmetros adotados para a modelagem da SOFC

<i>Parâmetros gerais da célula</i>		(Ref.)
T_{SOFC} (°C)	750	(A)
P_{SOFC} (kPa)	101.3	(B)
ε	0.46	(A)
τ	4.5	(A)
d_p (µm)	2.6	(A)
i_{dens} (A/m ²)	4000	(B)
<i>Catodo</i>		
Material	Manganito de estrôncio-lantânio tipo perovskita	(C)
δ_c (mm)	0.06	(A)
j_{0c} (A/m ²)	$5.51 \cdot 10^9$	(B)
<i>Anodo</i>		
Material	NiO/YSZ	(C)
δ_a (mm)	2	(A)
j_{0a} (A/m ²)	$1.67 \cdot 10^8$	(B)
<i>Eletrólito</i>		
Material	Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	(C)
δ_e (mm)	0.02	(A)

(A) - (HUSSAIN, LI e DINCER, 2009);

(B) - (KAKAÇ, PRAMUANJAROENKIJ e YANG, 2007);

(C) - (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002)

Para que a SOFC seja capaz de operar, algumas condições devem ser atingidas. A geração de eletricidade depende de cada etapa da reação, que inclui a disponibilidade de combustível, a difusão de hidrogênio, oxigênio e íons através do material poroso e a taxa de reação da célula a combustível, sendo esta última definida pela densidade de corrente. A energia produzida por uma SOFC será limitada por um destes fatores, conforme o projeto da célula e a quantidade e composição do gás de entrada. Por esta razão, cada processo é modelado separadamente, conforme detalhado a seguir:

- Disponibilidade de combustível: a quantidade de combustível disponível é definida pela modelagem da planta de biodiesel e do reformador a vapor, não dependendo da célula de combustível. Apenas hidrogênio é considerado para as reações da SOFC, uma vez que este combustível gera a grande maioria da eletricidade. Apesar de o monóxido de carbono também ser operado pela SOFC, este gás geralmente exerce menor influência sobre a geração de eletricidade e portanto foi desprezado, assim como em diversos estudos semelhantes conforme relatado por Hajimolana et al. (HAJIMOLANA *et al.*, 2011). O efeito do metano também foi desconsiderado.
- Taxa de reação da SOFC: a densidade de corrente é considerada como um valor constante de 4000 A/m², conforme descrito na Tabela 5.6.
- Difusão: a difusão do gás através do material poroso é estimada por meio da Lei de Fick da Difusão. Apesar de outros modelos como o *Dusty Gas Model* oferecerem maior precisão, a Lei de Fick também é aplicada na modelagem teórica da difusão em SOFCs (HAJIMOLANA *et al.*, 2011). Considera-se que a concentração de hidrogênio é linear entre o exterior do anodo e a região de tripla fase reacional, entre o anodo e o eletrólito. As difusões de oxigênio e seus íons são consideradas como fatores que não limitam a reação, uma vez que o oxidante pode ser suprido indefinidamente pelo lado do catodo, estando sempre disponível para que a reação ocorra.

A Lei de Fick é dada por:

$$j_{H_2} = -D_i^{eff} \cdot \frac{dc_{H_2}}{dx} \quad \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s} \right] \quad (5.7)$$

Como considera-se que a SOFC tenha poros retos e redondos, então seu coeficiente de difusão é calculado por (CHAN, KHOR e XIA, 2001):

$$D_{Ak} = 97 \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{T_{SOFC}}{M_i}} \quad \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (5.8)$$

O coeficiente de difusão pode ser modificado para levar em conta o efeito do caminho tortuoso no fluxo, levando ao que é chamado de coeficiente efetivo de Knudsen (CHAN, KHOR e XIA, 2001).

$$D_i^{eff} = D_{Ak} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (5.9)$$

A partir da composição conhecida do gás de reforma, a densidade do gás é diretamente calculada a partir da lei dos gases ideais. A densidade do hidrogênio no gás é obtida simplesmente multiplicando a densidade do gás pela fração mássica de hidrogênio na composição:

$$\rho_{o,H_2} = \frac{P_{SOFC}}{R \cdot T_{SOFC}} \cdot y_{H_2} = \frac{P_{SOFC}}{\bar{R} \cdot T_{SOFC}} \cdot y_{H_2} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot M_i \quad \left[\frac{kg}{m^3}\right] \quad (5.10)$$

Conforme mencionado, a distribuição da concentração de hidrogênio é considerada como linear ao longo do comprimento do anodo. A concentração na fronteira anodo-eletrólito é considerada como próxima de zero a fim de simplificar o modelo matemático.

$$c_{H_2}(x) = \rho_{o,H_2} \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta_a}\right); \quad \frac{dc_{H_2}}{dx} = -\frac{\rho_{o,H_2}}{\delta_a} \quad (5.11)$$

Assim, a quantidade de hidrogênio consumida será definida pelo menor valor entre a vazão difundida (equação 5.7) e a capacidade de reação da célula, dada pela equação 5.12 (HAJIMOLANA *et al.*, 2011).

$$R_{H_2} = \frac{1}{2 \cdot F} \cdot i_{dens} \cdot M_{H_2} \quad \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right] \quad (5.12)$$

Sendo conhecido o fluxo mássico de hidrogênio por unidade de área e a taxa de consumo operada pela célula, um processo iterativo é realizado a fim de correlacionar a difusão de hidrogênio à área de reação da SOFC. Este processo é importante uma vez que a concentração de hidrogênio no fluxo principal diminui à medida que as reações ocorrem, de tal forma que a massa real de hidrogênio difundida é menor que o produto de \dot{J}_{H_2} pela área de reação A_r .

Uma vez que o hidrogênio alcance a tripla fase reacional em quantidade suficiente, a corrente elétrica da célula será limitada apenas pela densidade de corrente e pela área

de reação. Assim sendo, para os casos nos quais a densidade de corrente é o fator limitante, a potência da SOFC será dada por:

$$\dot{W}_{SOFC} = i_{dens} \cdot A_r \cdot V_{cell} = i_{max} \cdot V_{cell} \quad (5.13)$$

Na equação 5.13, i_{max} representa a corrente elétrica total produzida pela célula a combustível quando sua tensão é V_{cell} . No sistema real, todavia, as células individuais são ligadas em série a fim de elevar a tensão do sistema, de forma que a corrente que realmente atravessa as células, aqui referidas como i_{cell} , será significativamente menor que i_{max} . A equação 5.14 permite o cálculo de i_{cell} .

$$i_{cell} = \frac{i_{max}}{n_{paralelo}} \quad (5.14)$$

A tensão de cada célula pode ser calculada ao subtrair-se as três maiores perdas de tensão do valor teórico da célula E_{Th} . Tais perdas, também referidas como polarização, são divididas em perda de ativação (η_{act}), perda ôhmica (η_{ohm}) e perda de concentração (η_{conc}), como na equação 5.15 (KAKAÇ, PRAMUANJAROENKIJ e YANG, 2007). Como esta tensão é muito pequena, comumente em torno de 1 V, células são frequentemente conectadas em série a fim de atingir um valor aceitável de tensão (ADAMSON, 2007).

$$V_{cell} = E_{Th} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (5.15)$$

A tensão teórica de circuito aberto da célula a combustível é dada por:

$$E_{Th} = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} \quad (5.16)$$

A perda de ativação pode ser calculada como a seguir:

$$\eta_{act} = \left(\frac{\bar{R} \cdot T_{SOFC}}{n \cdot \alpha_a \cdot F} \right) \cdot \ln \left(\frac{i_{dens}}{j_{oa}} \right) - \left(\frac{\bar{R} \cdot T_{SOFC}}{n \cdot \alpha_c \cdot F} \right) \cdot \ln \left(\frac{i_{dens}}{j_{oc}} \right) \quad (5.17)$$

Perdas ôhmicas são dadas por:

$$\eta_{ohm} = R_{tot} \cdot i_{cell} \quad (5.18)$$

Onde:

$$R_{tot} = \left(\frac{\delta_a}{\sigma_a} \right) + \left(\frac{\delta_e}{\sigma_e} \right) + \left(\frac{\delta_c}{\sigma_c} \right) \quad (5.19)$$

$$\sigma_a = \left(\frac{95 \cdot 10^6}{T_{SOFC}} \right)^{\left(-\frac{1150}{T_{SOFC}} \right)} \quad (5.20)$$

$$\sigma_e = (3.34 \cdot 10^4)^{\left(-\frac{10300}{T_{SOFC}} \right)} \quad (5.21)$$

$$\sigma_c = \left(\frac{42 \cdot 10^6}{T_{SOFC}} \right)^{\left(-\frac{1200}{T_{SOFC}} \right)} \quad (5.22)$$

Finalmente, as perdas de concentração são dadas por:

$$\eta_{conc,a} = -\frac{\bar{R} \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{1 - \left(\frac{\bar{R} \cdot T_{SOFC}}{2 \cdot F} \right) \cdot \frac{\delta_a}{D_a^{eff} \cdot p_{H_2} \cdot i_{dens}}}{1 + \left(\frac{\bar{R} \cdot T_{SOFC}}{2 \cdot F} \right) \cdot \frac{\delta_a}{D_a^{eff} \cdot p_{H_2} \cdot i_{dens}}} \quad (5.23)$$

$$D_a^{eff} = \left(\frac{p_{H_2O}}{P} \right) \cdot D_{H_2}^{eff} + \left(\frac{p_{H_2}}{P} \right) \cdot D_{H_2O}^{eff} \quad (5.24)$$

Portanto, com base nos parâmetros conhecidos e nas condições adotadas, a área de reação A_r permanece como a última variável para definir a quantidade de calor e eletricidade gerados pela SOFC.

5.4 Análise econômica

O sistema proposto produz biodiesel, glicerol, hidrogênio, calor e eletricidade. Os custos de produção para cada um dos principais componentes são baseados no investimento e nos custos operacionais e de manutenção da planta.

Os custos do biodiesel e do glicerol são dados por (GALARZA, 2017):

$$C_{bio} = \frac{C_{inv,Pla} \cdot f \cdot F_{p_{bio}}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{man,bio} \cdot F_{p_{bio}}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{opr,bio} \cdot F_{p_{bio}}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{ele,bio} \cdot W_{ele} \cdot F_{p_{bio}}}{E_{bio}} + \frac{C_{oil}}{E_{bio}} + \frac{C_{met}}{E_{bio}} + \frac{C_{NaOH} \cdot F_{p_{bio}}}{E_{bio}} + \frac{C_{H_3PO_4} \cdot F_{p_{bio}}}{E_{bio}} \quad (5.25)$$

$$C_{gli} = \frac{C_{inv,Pla} \cdot f \cdot F_{p_{gli}}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{man,bio} \cdot F_{p_{gli}}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{opr,bio} \cdot F_{p_{gli}}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{ele,bio} \cdot W_{ele} \cdot F_{p_{gli}}}{E_{gli}} + \frac{C_{NaOH} \cdot F_{p_{gli}}}{E_{gli}} + \frac{C_{H_3PO_4} \cdot F_{p_{gli}}}{E_{gli}} \quad (5.26)$$

Onde:

$$E_{bio} = PCI_{bio} \cdot \dot{m}_{19} \quad (5.27)$$

$$E_{gli} = PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{30} \quad (5.28)$$

$$F_{p_{bio}} = \frac{E_{bio}}{E_{bio} + E_{gli}} \quad (5.29)$$

$$F_{p_{gli}} = \frac{E_{gli}}{E_{bio} + E_{gli}} \quad (5.30)$$

$$f = \frac{q^k \cdot (q-1)}{q^k - 1} \quad (5.31)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (5.32)$$

O investimento com a planta de biodiesel é dado pela equação 5.33 (GALARZA, 2017).

$$C_{inv,Pla} = 11,1 \cdot \left(\frac{3,6 \cdot \dot{m}_{19}}{5} \right)^{0,9335} [10^6 USD] \quad (5.33)$$

Nas equações 5.25 e 2.26, os custos com insumos são representados por preços médios de mercado, conforme Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Custos associados aos insumos para produção de biodiesel

Insumo	Preço (USD/kg)	Custo (USD/hora)
Metanol	1,725	377,63
Óleo de soja	0,675	1417,42
Hidróxido de sódio	0,7425	15,59
Ácido fosfórico	0,85	14,58

Custos com manutenção são considerados como 6% do investimento com a planta de biodiesel. Os custos operacionais são estimados para 2 trabalhadores por turno, 3 turnos por dia e 49 semanas por ano, resultando em um custo de 47.850,00 USD/ano (GALARZA, 2017).

O custo da produção de vapor é adaptado da equação apresentada por Galarza (2017), mas um fator de ponderação é adicionado para compensar o fato de que apenas parte da energia de combustão é transferida para a caldeira, sendo o restante dividido entre calor para processo e exaustão:

$$C_{vap} = \frac{C_{inv,vap} \cdot f}{H \cdot E_{cald}} + \frac{C_{gli} \cdot E_{gli,queimado} + C_{GN} \cdot E_{GN}}{E_{cald} + E_{processos}} \cdot F_{p_{cald}} + C_{man,vap} \quad (5.34)$$

O custo da caldeira em USD é estimado de acordo com o modelo apresentado por Silveira e Tuna (SILVEIRA e TUNA, 2003).

$$C_{inv,cald} = 740 \cdot E_{vap}^{0.8} \exp\left(\frac{P_{vap}-2}{14.29}\right) \exp\left(\frac{T_{vap}-350}{446}\right) \quad (5.35)$$

Os custos da produção de hidrogênio são dados por (GALARZA, 2017):

$$C_{H_2} = \frac{C_{inv,H_2} \cdot f}{H \cdot E_{H_2}} + \frac{C_{gli} \cdot E_{gli,reforma}}{E_{H_2}} + \frac{C_{vap} \cdot E_{vap}}{E_{H_2}} + C_{man,H_2} \quad (5.36)$$

Para o caso de haver a necessidade de um queimador suplementar, o custo de investimento é calculado por (GALARZA, SILVEIRA e PIZARRO, 2015):

$$C_{inv,sup} = 1000 \cdot \left(\frac{E_{sup}}{80}\right)^{0,89109} \quad (5.37)$$

O custo do gás natural pode ser calculado por meio das tarifas para consumo próprio no setor de cogeração, disponível no endereço eletrônico da Comgás e apresentados na Tabela 5.7 (COMGÁS, 2019). O cálculo envolve um valor associado à demanda mensal, calculado em cascata, e um multiplicador constante associado ao volume de gás consumido. Assim, o custo com consumo de gás pode ser estimado por meio da equação 5.38.

Tabela 5.7: Valores para cálculos do custo com gás natural (COMGÁS, 2019).

Classe	\dot{V}_{GN} (m ³ /mês)	Sem ICMS		COM ICMS	
		$C_{d,GN}$	$C_{c,GN}$	$C_{d,GN}$	$C_{c,GN}$
1	Até 5.000 m ³	0,5116411	-	0,6019307	1,574932
2	5.000 a 50.000	0,4018000	-	0,4727059	1,574932
3	50.000 a 100.000	0,3458988	-	0,4069398	1,574932
4	100.000 a 500.000	0,2627536	-	0,3091219	1,574932
5	500.000 a 2.000.000	0,2716139	-	0,3195458	1,574932
6	2.000.000 a 4.000.000	0,2458492	-	0,2892344	1,574932
7	4.000.000 a 7.000.000	0,2151223	-	0,2530851	1,574932
8	7.000.000 a 10.000.000	0,1843905	-	0,2169300	1,574932
9	>10.000.000	0,1529450	-	0,1799353	1,574932

$$C_{GN} = \frac{\Sigma(C_{d,GN} \cdot \dot{V}_{GN}) + (C_{c,GN} \cdot \dot{V}_{GN})}{H \cdot E_{GN}} \cdot 12 \cdot r_{BRL/USD} \quad (5.38)$$

Para a produção de H₂, custos operacionais e de manutenção são considerados iguais a 3% do investimento (KOTHARI, BUDDHI e SAWHNEY, 2008). Finalmente, o investimento no sistema de produção de H₂ é dado pela equação 5.39, conforme utilizado por Silva (SILVA, M. E., 2010) e Silveira et al. (SILVEIRA *et al.*, 2014). Na equação 5.39, \dot{V}_{H_2} é dado em Nm³/h.

$$C_{inv,H_2} = 400 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{\dot{V}_{H_2}}{750}\right)^{0.5304} \text{ USD} \quad (5.39)$$

Por fim, o custo da eletricidade da célula de combustível é calculado conforme a equação 5.40. O investimento inicial para a célula de combustível de óxido sólido é de aproximadamente 50000 yuan/kW, o que equivale a 7.227 USD/kW pela cotação de 18 de março de 2019. O custo de manutenção é considerado como 0,3 yuan/kWh, que equivale a 0,043 USD/kWh (HOU, ZHAO e YANG, 2018).

$$C_{SOFC} = \frac{C_{inv,SOFC} \cdot f}{H \cdot E_{SOFC}} + C_{man,SOFC} + \frac{C_{H_2} \cdot E_{SOFC,H_2}}{E_{SOFC}} \quad (5.40)$$

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS

Neste capítulo, os conceitos teóricos e a modelagem matemática descritos nos capítulos anteriores são aplicados a fim de gerar dados numéricos que permitam discutir a configuração proposta. São apresentados os estados termodinâmicos em cada ponto no processo de reforma a vapor, bem como o potencial de geração térmica e elétrica e sua comparação com as demandas envolvidas na planta. Por fim, a análise econômica é propriamente desenvolvida, permitindo conhecer a viabilidade da configuração estudada e os parâmetros que a influenciam.

6.1 Resultados da simulação da reforma a vapor usando o Aspen HYSYS V11™

A simulação do processo de vapor realizada neste programa gerou pontos (vide Fig. 5.4) cujas propriedades termodinâmicas são apresentadas pela Tabela 6.1. Cabe ressaltar que o modelo usado no Aspen Hysys foi o PRSV (*Peng-Robinson Stryjek-Vera*), assim como em estudos similares (JIMMY, MOHAMEDALI e IBRAHIM, 2017; OLATEJU *et al.*, 2017).

Tabela 6.1: Propriedades termodinâmicas obtidas para o processo de reforma a vapor.

Pto.	Fluido	T [°C]	P [kPa]	m [kg/s]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg·K]
30	Glicerol	110,5	50,0	6,669E-2	-7758	0,4110
31	Glicerol	110,5	103,3	6,6669E-2	-7758	0,4111
32	Glicerol	110,5	103,3	3,335E-3	-7758	0,4111
34	Gás de reforma	500,0	103,3	7,700E-3	-9487	11,51
36	Gases de exaustão	982,9	101,3	3,458E-2	-526,5	7,20
37	Gases de exaustão	971,4	101,3	3,458E-2	-541,3	7,188
38	Água	500,0	200,0	2,423E-4	-12480	11,20
39	Água	25,00	200,0	2,423E-4	-15850	3,077
40	Glicerol	110,5	103,3	7,673E-4	-7758	0,4111
41	Gás natural	25,0	101,3	3,798E-4	-4446	10,15
42	Glicerol + gás natural	101,9	101,3	1,147E-3	-7428	1,389
43	Ar	25,0	101,3	3,199E-2	-0,2842	5,258
44	Gases de exaustão	149,1	101,3	3,458E-2	-1531	5,900
45	Gás de reforma	200,0	103,3	4,342E-4	-10120	10,48
47	Gás de reforma	218,4	103,3	4,342E-4	-10120	10,51

O único fluxo em comum com o trabalho de Galarza (2017) é o ponto 30, e as pequenas variações em suas propriedades deste estudo com o de Galarza se devem à utilização de modelos termodinâmicos diferentes. Todavia, uma vez que a planta de

biodiesel e o processo de reforma podem ser estudados separadamente, a escolha por modelos que resultem em valores distintos para as propriedades de um mesmo ponto em comum não interfere na análise aqui realizada.

A vazão e a composição do gás de reforma resultante da simulação são apresentadas pela Tabela 6.2. Devido às reações consideradas, dióxido de carbono, metano, água e hidrogênio estão presentes. A quantidade de monóxido de carbono presente no gás é desprezível em decorrência do processo de *Water Gas Shift*, enquanto que o metano é proveniente de reações de metanação. Por fim, não há presença de coque uma vez que esta reação não foi considerada na modelagem.

Tabela 6.2: Composição e quantidade de gás proveniente da reforma a vapor do glicerol.

Espécie	Fração mássica	Vazão mássica (kg/s)
Monóxido de carbono (CO)	0.10%	0
Dióxido de carbono (CO ₂)	43.15%	0.0033
Metano (CH ₄)	6.21%	0.0005
Água (H ₂ O)	47.22%	0.0036
Hidrogênio (H ₂)	3.32%	0.00025575

6.2 Demanda energética

Utilizando os dados obtidos por Galarza (2017) para a planta de biodiesel e os dados deste trabalho para a reforma a vapor do glicerol, as demandas de eletricidade, calor e arrefecimento exigidas pelo projeto são obtidas. Os dados resultantes para cada componente envolvido na simulação computacional são apresentados pela Tabela 6.3 e podem ser visualizados nas figuras 5.3 e 5.4.

Tabela 6.3: Demandas de eletricidade, calor e arrefecimento na instalação.

Item	\dot{W} ou \dot{Q} (kW)	Item	\dot{W} ou \dot{Q} (kW)	Item	\dot{W} ou \dot{Q} (kW)	Item	\dot{W} ou \dot{Q} (kW)
<i>Bombas</i>		<i>Reatores</i>		<i>Aquecimento</i>		<i>Arrefecimento</i>	
W01 ^(A)	0,03	E03 ^(A)	-85,10	H01 ^(A)	35,31	C01 ^(A)	224,80
W02 ^(A)	0,25	E06 ^(A)	0,90	H02 ^(A)	266,80	C02 ^(A)	49,60
W04 ^(A)	0,04	E07 ^(A)	-11,25	H03 ^(A)	659,50	C03 ^(A)	454,90
W05 ^(A)	0,17	E08 ^(A)	0,00	H04 ^(A)	18,31	C04 ^(B)	8,73
W09 ^(A)	0,00	E11 ^(B)	10,95			C05 ^(B)	4,873
W10 ^(B)	0,005	E13 ^(B)	0				
$W_{\text{refr}}^{(B)}$	0,196						
$W_{\text{agit}}^{(B)}$	5,073						

(A) – dados retirados da simulação de Galarza (2017)

(B) – dados resultantes da simulação desta dissertação

6.2.1 Eletricidade para arrefecimento

A eletricidade gasta com arrefecimento é calculada por meio da equação 5.5 e dos dados apresentados pela Tabela 6.3. Assim, o consumo de energia elétrica é dado por:

$$W_{\text{arref}} = \frac{(224,80 + 49,60 + 454,90 + 8,73 + 4,873)}{3762} = 0,197 \text{ kW}$$

6.2.2 Eletricidade para agitação no reator de transesterificação

Conforme mencionado no Capítulo 5, a potência elétrica gasta para agitação da mistura é de 2 kW para cada metro cúbico de reagentes. Assim, o volume operado e a eletricidade necessária para garantir uma boa reação são calculados por:

$$V_R = \frac{3600 \cdot (0,06230 + 0,00583 + 0,58300 + 0,00245)}{928} = 2,535 \text{ m}^3$$

$$W_{\text{agit}} = 2 \cdot 2,535 = 5,073 \text{ kW}$$

6.2.3 Demanda energética total

Com os dados apresentados pela Tabela 6.2 e os valores calculados nos itens 6.2.1 e 6.2.2, tem-se a demanda energética total da planta. Os valores para consumo de eletricidade, calor e arrefecimento são apresentados pela Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Demanda energética total para produção de biodiesel e reforma do glicerol.

Tipo de energia	Potência requerida (kW)
Eletricidade	5,765
Aquecimento	988,12
Arrefecimento	742,903

6.3 Modelagem da SOFC

O primeiro passo para avaliar a capacidade de geração energética da célula a combustível é estudar a difusividade do hidrogênio através da superfície porosa do anodo. Isto pode ser feito ao se aplicar os parâmetros da Tabela 5.6 às equações apresentadas.

De acordo com a equação 5.8, tem-se:

$$D_{Ak} = 97 \cdot \left(\frac{2,6 \cdot 10^{-6}}{2} \right) \cdot \sqrt{\frac{1023}{2}} = 0,002852 \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Em seguida, o coeficiente de difusão é corrigido de modo a considerar o efeito do caminho tortuoso do fluxo, conforme equação 5.9:

$$D_i^{eff} = 0,002852 \cdot \frac{0,46}{4,5} = 0,00029 \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

A massa específica do hidrogênio no fluxo principal é obtida por meio da equação 5.10 e da composição do gás de reforma conforme apresentado na Tabela 6.2:

$$\rho_{o,H_2} = \frac{101,300}{8,314 \cdot 1023} \cdot 0,0629 \cdot (28 \cdot 0,0001 + 44 \cdot 0,4315 + 16 \cdot 0,0621 + 18 \cdot 0,4722 + 2 \cdot 0,0332) = 0,0240 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

O último passo antes de avaliar a difusividade do hidrogênio segundo a Lei de Fick é estimar a distribuição da concentração do gás ao longo do material poroso do anodo. Com base nas simplificações definidas pela equação 5.11, tem-se que:

$$\frac{dc_{H_2}}{dx} = -\frac{0,0240}{0,002} = 12,00 \left[\frac{kg}{m^4} \right]$$

Por fim, a Lei de Fick pode ser aplicada, resultando na vazão mássica de hidrogênio para o primeiro incremento de área:

$$\dot{J}_{0,H_2} = -0,00029 \cdot 12,00 = -0,00348 \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$$

Com isso, é possível estimar o fluxo de hidrogênio através do anodo em função da área de contato da célula a combustível. Este resultado, todavia, não é obtido simplesmente pela multiplicação de \dot{J}_{0,H_2} pela área total da célula, mas por um processo iterativo. Isto ocorre porque a concentração de hidrogênio no fluxo principal diminui para cada incremento de área, o que afeta a difusividade como um todo. Em resumo, \dot{J}_{H_2} deve ser recalculado para cada incremento de área.

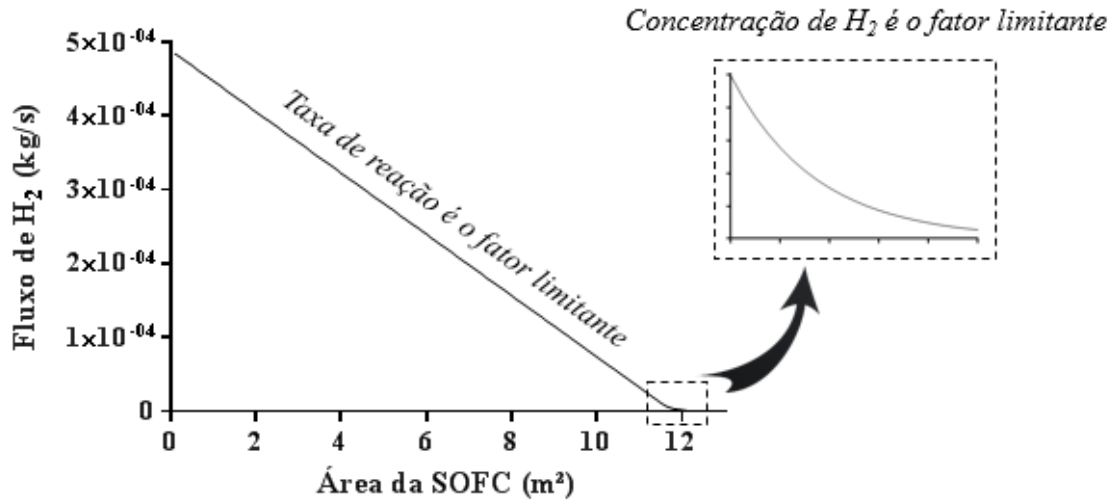
A cada etapa da iteração, calcula-se a quantidade de hidrogênio consumido por meio do menor valor entre a disponibilidade de combustível, calculada pela equação 5.7, e a taxa fixa de reação da célula, resultante da equação 5.12:

$$R_{H_2} = \frac{1}{2 \cdot 96.485.332,9} \cdot 4000 \cdot 2 = 4,146 \cdot 10^{-5} \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$$

Para que esta análise pudesse ser realizada, foi elaborado um processo iterativo realizado no software MATLAB, o que permitiu que a o transporte de hidrogênio através da célula fosse estudado para um cenário-limite no qual todo o combustível é consumido. O código computacional utilizado é apresentado no Apêndice A.

A simulação da SOFC indicou que a taxa de reação da célula a combustível é o principal fator limitante para quase todas as dimensões. A concentração de hidrogênio apenas começa a limitar a reação para áreas de reação desproporcionalmente grandes, o que produziria muito mais eletricidade do que a instalação necessita e requereria investimentos de ordem incompatível com a planta de biodiesel estudada. O efeito mencionado é ilustrado pela Figura 6.1.

Figura 6.1: Predominância da taxa de reação da SOFC como fator limitante.



A produção de eletricidade é calculada por meio da corrente total, dependente apenas da densidade de corrente, da área de reação, e da tensão da célula, calculada pela equação 5.15. Cada uma das perdas de tensão envolvidas no processo é calculada.

De acordo com a equação 5.16, a tensão teórica é dada por:

$$E_{Th} = -\frac{-237340000}{2 \cdot 96.485.332,9} = 1,23 \text{ V}$$

Por meio da equação 5.17, são calculadas as perdas de ativação:

$$\eta_{act} = \left(\frac{8,314 \cdot 1023}{4 \cdot 2 \cdot 96.485.332,9} \right) \cdot \ln \left(\frac{4000}{1,67 \cdot 10^8} \right) - \left(\frac{8,314 \cdot 1023}{4 \cdot 0,6 \cdot 96.485.332,9} \right) \cdot \ln \left(\frac{4000}{5,51 \cdot 10^9} \right) = 0,402 \text{ V}$$

Em seguida, as perdas ôhmicas são estimadas por meio das equações 5.18 a 5.22:

$$\sigma_a = \left(\frac{95 \cdot 10^6}{1023} \right)^{\left(-\frac{1150}{1023} \right)} = 30174,9$$

$$\sigma_e = (3.34 \cdot 10^4)^{\left(-\frac{10300}{1023} \right)} = 1,41816$$

$$\sigma_c = \left(\frac{42 \cdot 10^6}{1023} \right)^{\left(-\frac{1200}{1023} \right)} = 12704,2$$

$$R_{tot} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-3}}{30174,9} \right) + \left(\frac{0,02 \cdot 10^{-3}}{1,41816} \right) + \left(\frac{0,06 \cdot 10^{-3}}{12704,2} \right) = 1,417 \cdot 10^{-5} \Omega$$

$$\eta_{ohm} = 1,417 \cdot 10^{-5} \cdot i_{cell}$$

A variável i_{cell} representa a corrente elétrica que atravessa cada célula. É considerado que a tensão do conjunto de células atinja aproximadamente 48 V, compatível com os parâmetros de entrada do inversor modelo SI4248U FC, com potência máxima de entrada de 4200 W e saída em 120 V/60 Hz (SWA TECHNOLOGIES, 2007). Considera-se que as células sejam também divididas em 10 conexões em paralelo, visando reduzir a corrente através de cada uma delas a fim de minimizar as perdas ôhmicas. Estes cálculos, todavia, são realizados com auxílio de computador e não são apresentados explicitamente neste trabalho, uma vez que a variação da área de reação altera as perdas ôhmicas, que interferem na tensão da célula e alteram a potência gerada.

Por fim, as perdas de concentração são calculadas pelas equações 5.23 e 5.24:

$$D_a^{eff} = \left(\frac{101,300}{101,300}\right) \cdot 0,000292 + \left(\frac{53,782}{101,300}\right) \cdot 0,000097 = 0,000343 \left[\frac{m^2}{s}\right]$$

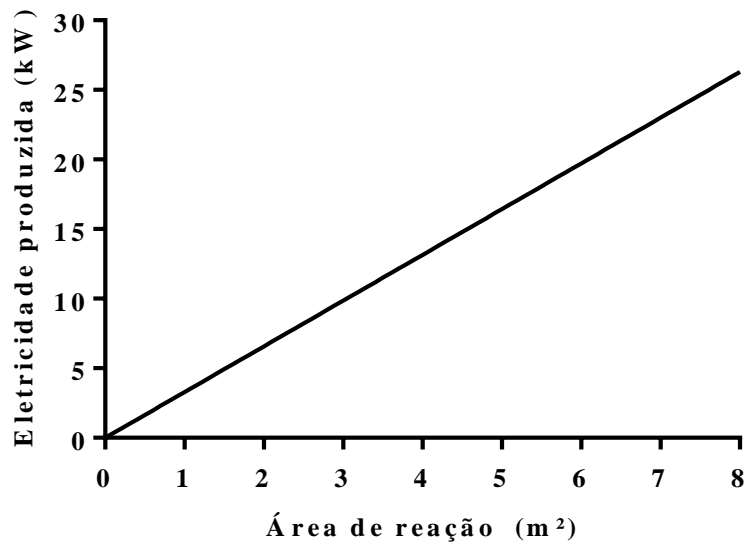
$$\eta_{conc,a} = -\frac{8,314 \cdot 1023}{2 \cdot 96.485.332,9} \cdot \ln \frac{1 - \left(\frac{8,314 \cdot 1023}{2 \cdot 96.485.332,9}\right) \cdot \frac{0,002}{0,000343 \cdot 53782 \cdot 4000}}{1 + \left(\frac{8,314 \cdot 1023}{2 \cdot 96.485.332,9}\right) \cdot \frac{0,002}{0,000343 \cdot 101300 \cdot 4000}}$$

$$= 0,00081 V$$

Ainda que a tensão exata da célula dependa da área de reação e não possa ser calculada com base nos parâmetros já fixados, estima-se que seu valor deve ficar próximo de 0,8 V.

Por fim, conhecendo os valores de corrente e tensão, a produção de eletricidade em função da área de reação pode ser diretamente calculada. Uma vez que, conforme já mencionado, a taxa de reação da SOFC é um fator constante que limita a reação para a maioria dos valores possíveis de áreas de reação, a eletricidade gerada deve apresentar uma relação aproximadamente linear com a área da célula, como apresentado pela Figura 6.2. Conforme esperado, os resultados de densidade de potência observados nesta figura são compatíveis com aqueles disponíveis na literatura para condições semelhantes (MINH, 2015).

Figura 6.2: Influência da área de reação da SOFC sobre a geração de eletricidade.



6.4 Análise econômica

Para a análise econômica, os custos de produção de biodiesel e glicerol são calculados de acordo com as equações 5.25 a 5.32. Assim, cada parâmetro que contribui para a definição destes custos de produção é calculado a seguir.

A energia contida no biodiesel e no glicerol é calculada conforme as equações 5.27 e 5.28:

$$E_{bio} = 33500 \cdot 0,5529 = 18.549,795 \text{ kW}$$

$$E_{gli} = 13673 \cdot 0,06669 = 911,852 \text{ kW}$$

Os fatores de ponderação para biodiesel e glicerol são calculados por meio das equações 5.29 e 5.30:

$$F_{p_{bio}} = \frac{18.549,795}{18.549,795 + 911,852} = 0,9531$$

$$F_{p_{gli}} = \frac{911,852}{18.549,795 + 911,852} = 0,0469$$

Considerando-se a modo de exemplo, uma taxa anual de juros de 6% e um período de amortização de capital de 4 anos, O fator de anuidade é obtido por meio das equações 5.31 e 5.32:

$$q = 1 + \frac{6}{100} = 1,06$$

$$f = \frac{1,06^4 \cdot (1,06 - 1)}{1,06^4 - 1} = 0,28859$$

O investimento com a planta de biodiesel é dado pela equação 5.33:

$$C_{inv,Pla} = 11,1 \cdot \left(\frac{3,6 \cdot 0,5529}{5} \right)^{0,9335} = 4,697,896.62 \text{ USD}$$

Com estes valores e os dados da Tabela 5.6, é possível calcular os custos de produção do biodiesel e do glicerol por meio das equações 5.25 e 5.26.

$$C_{bio} = \frac{4,697,896.62 \cdot 0,28859 \cdot 0,9531}{7920 \cdot 18.549,795} + \frac{4,697,896.62 \cdot 0,06 \cdot 0,9531}{7920 \cdot 18.549,795} + \frac{47.850,0 \cdot 0,9531}{7920 \cdot 18.549,795} + \frac{0,1161 \cdot 5,759 \cdot 0,9531}{18.549,795} + \frac{1417,42}{18.549,795} + \frac{377,63}{18.549,795} + \frac{15,59 \cdot 0,9531}{18.549,795} + \frac{14,58 \cdot 0,9531}{18.549,795} = 0,11945 \frac{\text{USD}}{\text{kWh}}$$

$$C_{gli} = \frac{4,697,896.62 \cdot 0,28859 \cdot 0,0469}{7920 \cdot 911,852} + \frac{4,697,896.62 \cdot 0,06 \cdot 0,0469}{7920 \cdot 911,852} + \frac{47.850,0 \cdot 0,0469}{7920 \cdot 911,852} + \frac{0,1161 \cdot 5,759 \cdot 0,0469}{911,852} + \frac{15,59 \cdot 0,0469}{911,852} + \frac{14,58 \cdot 0,0469}{911,852} = 0,01252 \frac{\text{USD}}{\text{kWh}}$$

O investimento necessário com a caldeira é dado pela equação 5.35:

$$C_{inv,cald} = 740 \cdot 16,66^{0,8} \exp\left(\frac{0,1013 - 2}{14,29}\right) \exp\left(\frac{700 - 350}{446}\right) = 13.479,74 \text{ USD}$$

Para o cálculo dos custos com gás natural, é necessário estimar a demanda deste combustível em Nm³. Da simulação, sabe-se que o fluxo molar de gás natural é de 3,798·10⁻⁴ kmol/s e sua densidade molar é de 4,099·10⁻² kmol/m³, de tal modo que seu fluxo volumétrico é de 0,009266 m³/s. Multiplicando este valor pelas horas anuais de operação, calcula-se que o consumo anual é de 264192,19 m³, de modo que o consumo mensal aproximado é de 22016,02 m³. Sendo assim, a planta de biodiesel simulada se enquadraria na Classe 2 de consumo, conforme definido na Tabela 5.7.

Com isso, a equação 5.38 é aplicada para estimar o custo com gás natural:

$$C_{GN} = \frac{(0,6019307 \cdot 5.000 + 0,4727059 \cdot 17016,02) + (1,574932 \cdot 22016,02)}{7920 \cdot 47059 \cdot 0,007} \cdot 12$$

$$\cdot 0,27 = 0,05678 \frac{USD}{kWh}$$

Uma vez conhecidos os custos de investimento com a caldeira e os gastos com gás natural e considerando um custo de manutenção de 0,008 USD/kWh (GALARZA, 2017), o custo da geração de vapor é calculado pela equação 5.34:

$$C_{vap} = \frac{13.479,74 \cdot 0,28859}{7920 \cdot 14,72} + \frac{0,01252 \cdot 13673 \cdot 0,06336 + 0,05678 \cdot 47059 \cdot 0,007}{14,72 + 988,12} \cdot \frac{14,72}{14,72 + 988,12} + 0,008 =$$

$$0,01930 + 0,00043 + 0,008 = 0,03798 \frac{USD}{kWh}$$

O investimento no equipamento para produção de hidrogênio é dado pela equação 5.39: A vazão volumétrica é calculada por meio da massa específica do hidrogênio nas condições normais de temperatura e pressão, aqui considerada como 0,08235 kg/Nm³.

$$C_{inv,H_2} = 400 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1,7428}{0,08235} \right)^{0,5304} \cdot \frac{0,08235}{750} = 602.861,046 \text{ USD}$$

Com isso, o custo da produção de hidrogênio pode ser calculado por meio da equação 5.36:

$$C_{H_2} = \frac{602.861,046 \cdot 0,28859}{7920 \cdot 119.742,48 \cdot 0,00025575} + \frac{0,01252 \cdot 13.673 \cdot 0,003335}{119.742,48 \cdot 0,00025575}$$

$$+ \frac{0,02773 \cdot 14,72}{119.742,48 \cdot 0,00025575} + \frac{0,03 \cdot 429.761,78}{7920 \cdot 119.742,48 \cdot 0,00025575}$$

$$= 0,51135 + 0,01864 + 0,01333 + 0,053116 = 0,43911 \frac{USD}{kWh}$$

Por fim, o cálculo dos custos com produção de eletricidade por meio da SOFC é dado pela equação 5.40.

$$C_{SOFC} = \frac{42.510,24 \cdot 0,28859}{7920 \cdot 5,88214} + 0,043 + \frac{0,43911 \cdot 119.742,48 \cdot 0,0000726}{5,88214}$$

$$= 0,26334 + 0,043 + 0,64897 = 0,95531 \frac{USD}{kWh}$$

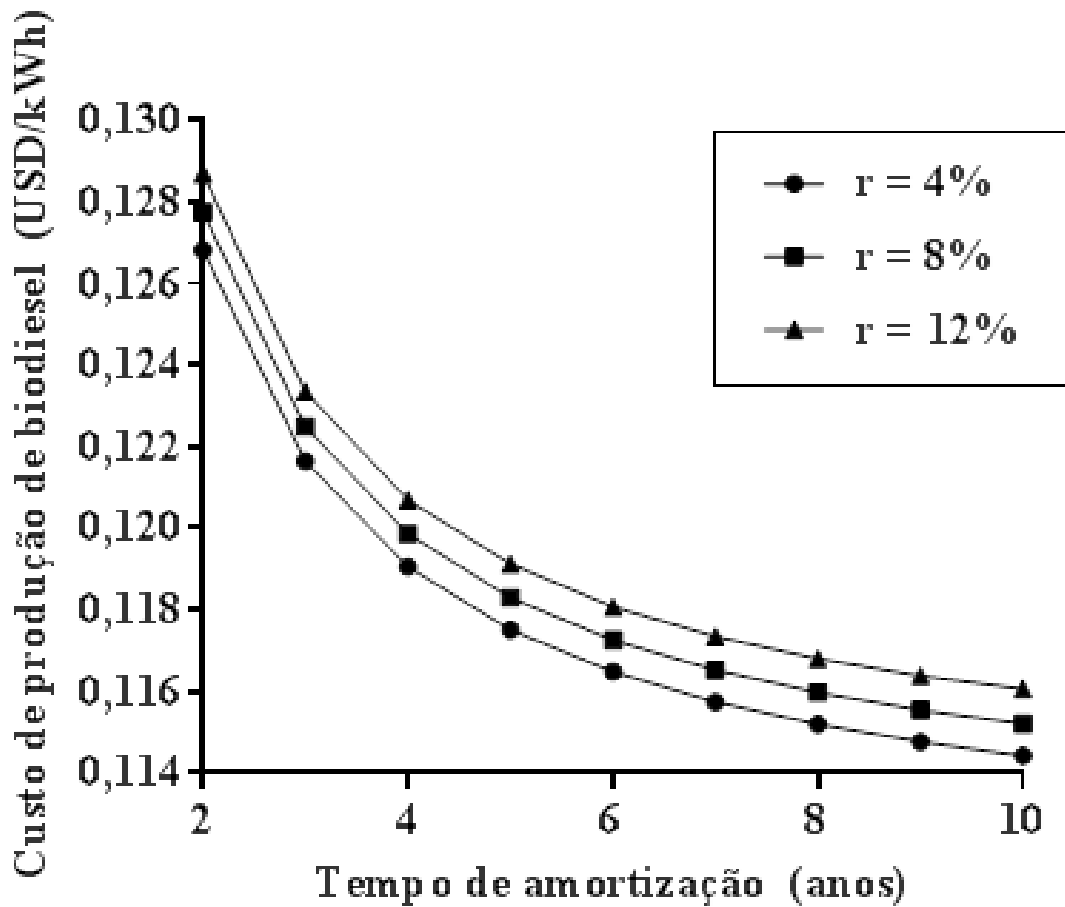
A Tabela 6.5 resume os principais custos de investimento calculados para os equipamentos envolvidos na simulação.

Tabela 6.5: Investimento necessário com os principais componentes da planta.

Custo de investimento (USD)	
$C_{inv,Pla}$	4.697.896,62
$C_{inv,cald}$	13.479,74
C_{inv,H_2}	602.861,046
$C_{inv,SOFC}$	42.510,24

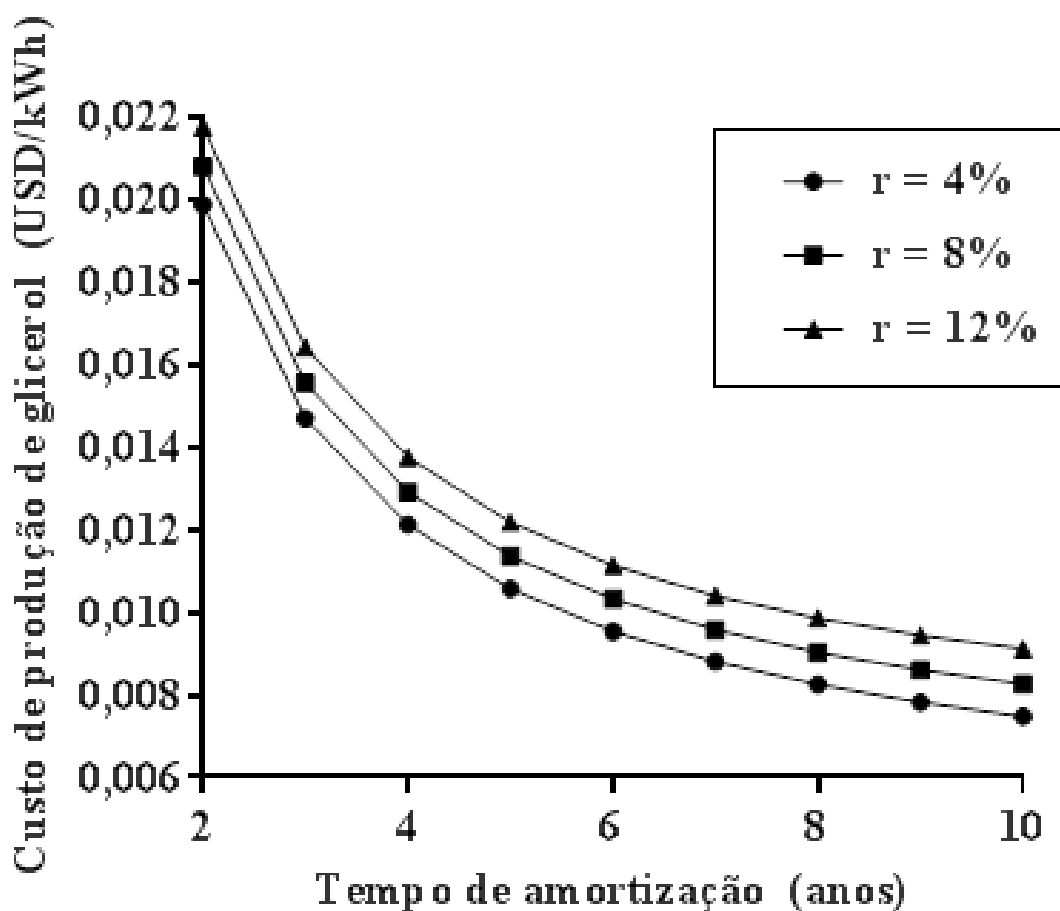
Com os valores calculados, é possível realizar uma análise de sensibilidade para avaliar o comportamento dos custos de produção dos insumos relacionados à instalação estudada. Estas variações são apresentadas pelas figuras 6.3 a 6.7.

Figura 6.3: Variação dos custos de produção de biodiesel de acordo com variáveis econômicas.



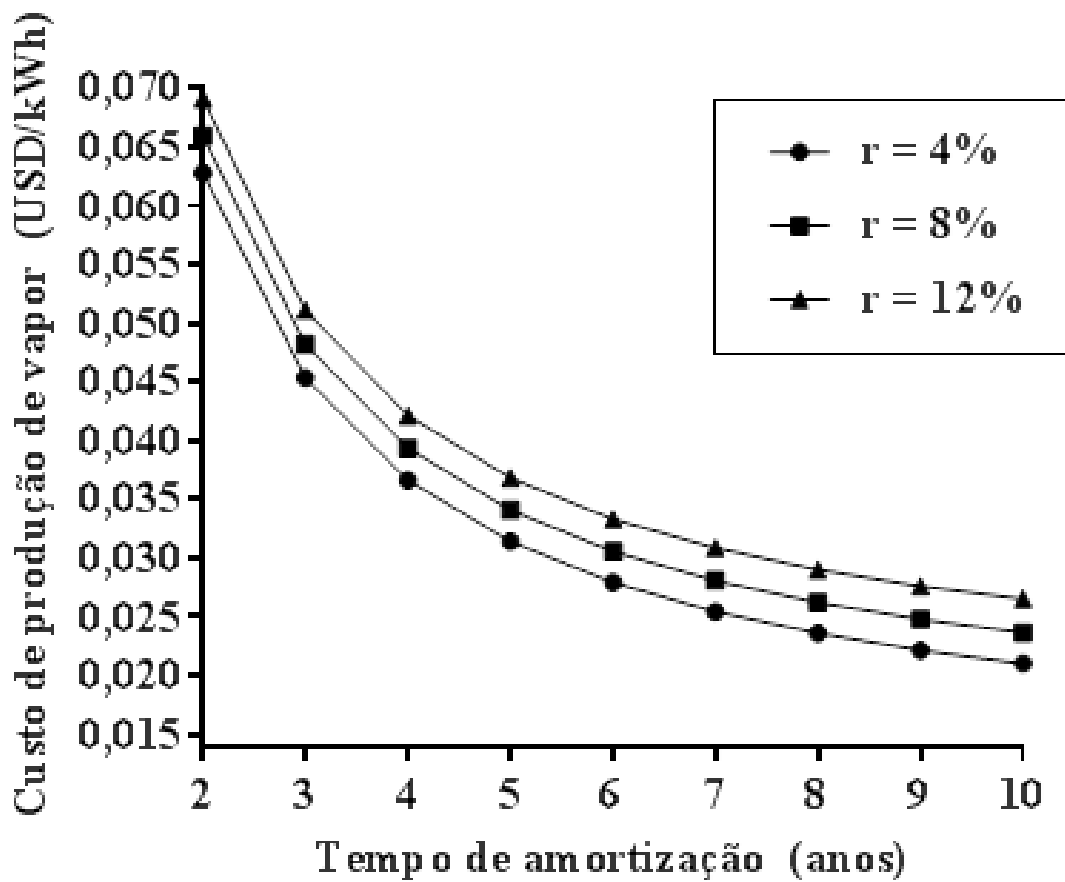
O custo da produção de biodiesel se manteve significativamente acima do valor médio do 67º leilão nacional, que foi de 0,08 USD/kWh (ANP, 2019b). Esta diferença pode ser explicada pelo fato de a usina de biodiesel simulada ser relativamente pequena e pelo fato de o fator de ponderação desfavorecer, do ponto de vista de viabilidade econômica, o biodiesel em relação ao glicerol.

Figura 6.4: Variação dos custos de produção de glicerol de acordo com variáveis econômicas.



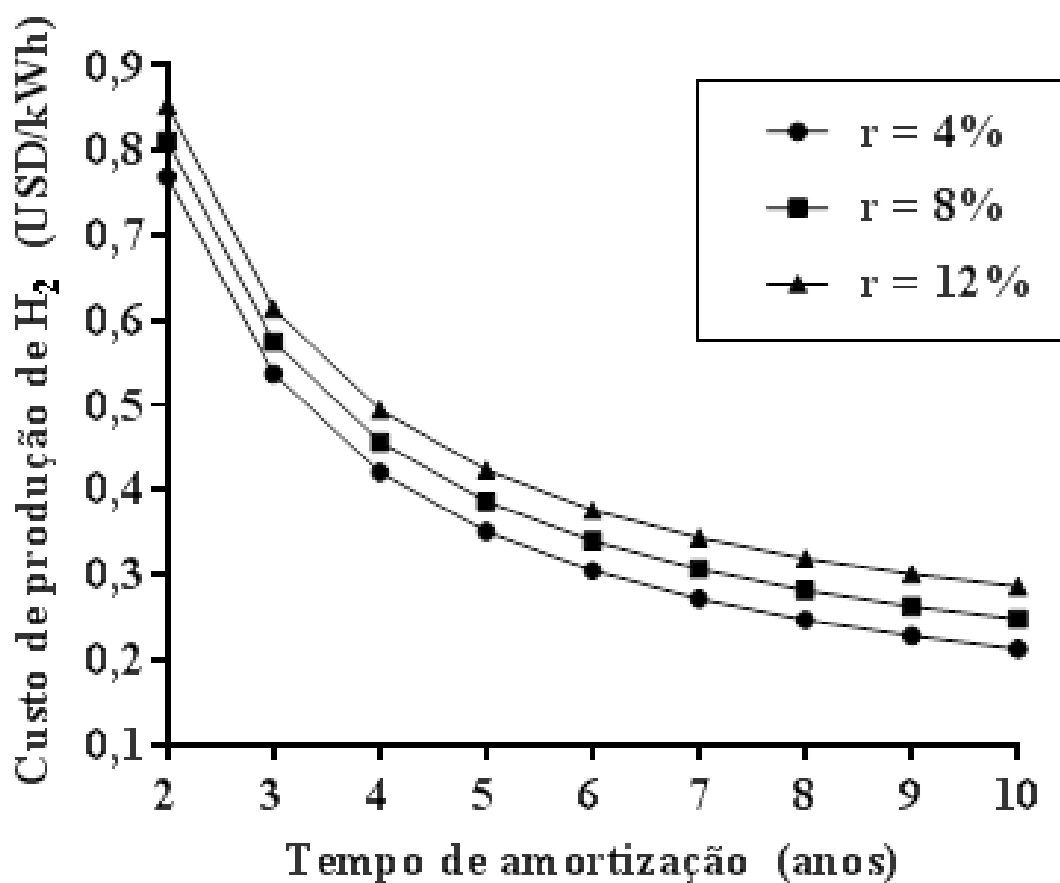
Apesar do elevado custo de produção atribuído ao biodiesel, o valor do glicerol se manteve abaixo do valor praticado pelo mercado brasileiro. Enquanto no período de 2014 a 2017 o preço do glicerol bruto esteve entre 0,021 e 0,032 USD/kWh (BIOMERCADO, 2019), o custo obtido na presente dissertação se manteve abaixo de 0,022 USD/kWh para todos os cenários avaliados. Este resultado pode ser explicado, novamente, pela escolha de um fator de ponderação que prejudica o custo do biodiesel e favorece o custo atribuído ao glicerol.

Figura 6.5: Variação dos custos de produção de vapor de acordo com variáveis econômicas.



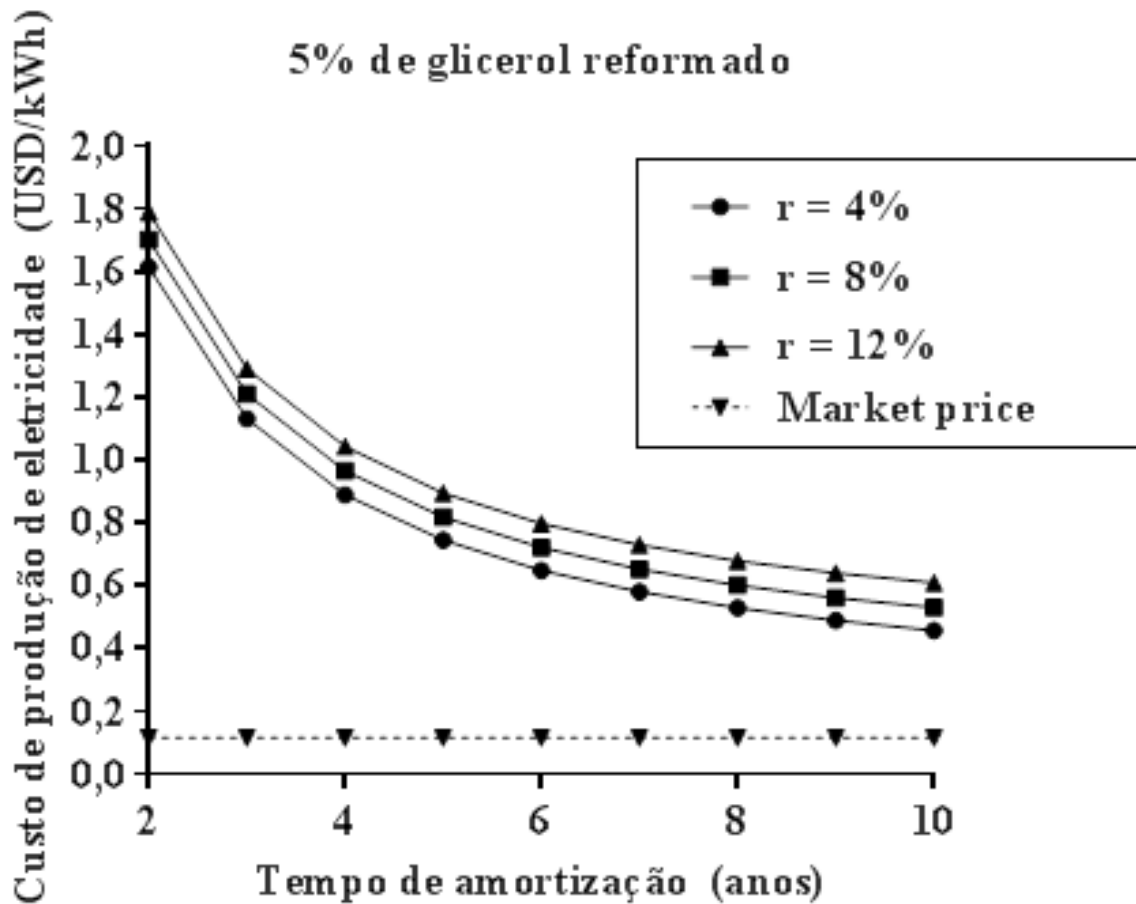
Os custos da produção de vapor se mantiveram na faixa de 0,025 a 0,070 USD/kWh, o que fornece uma margem relativamente segura para a posterior conversão em energia elétrica, cujo valor de referência foi adotado como aproximadamente 0,12 USD/kWh.

Figura 6.6: Variação dos custos de produção de hidrogênio de acordo com variáveis econômicas.



Os custos de produção de hidrogênio resultaram em valores entre 0,20 e 0,85 USD/kWh, próximo à faixa de 0,386-0,480 USD/kWh esperada para venda no mercado (CAFCP, 2019). Os valores obtidos, todavia, se mantiveram acima dos custos de produção atribuídos à forma a vapor de metano, que gira em torno de 0,06 USD/kWh (MARTÍNEZ-SALAZAR et al., 2019). Uma possível explicação para estes valores é o fato de a planta ser relativamente pequena e operar uma quantidade pequena de glicerol, o que pode ter feito com que os custos de investimento tivessem um efeito mais significativo na composição final de custos

Figura 6.7: Variação dos custos de produção de eletricidade de acordo com variáveis econômicas.



A observação das figuras 6.3 a 6.7 demonstra que, mesmo para longos períodos de amortização e em um cenário de juros baixos, a geração de eletricidade a partir de células a combustível de óxido sólido não é uma opção economicamente viável para a indústria de biodiesel. Como foi possível observar pelo desenvolvimento da equação 5.40, os fatores que mais dificultam a aplicação de SOFCs são o elevado custo de investimento e o custo de geração de hidrogênio por reforma a vapor.

Apesar da distância até um cenário econômico favorável, a presente análise mostrou que é possível suprir a demanda elétrica de aproximadamente 5,8 kW da instalação com apenas uma mínima parte do glicerol produzido. Esta constatação é verificada pela Figura 6.2, que demonstra que mesmo a pequena parcela (5%) de glicerol destinada à reforma a vapor apresenta potencial para gerar muito mais eletricidade do que foi utilizado no presente estudo.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi avaliada a viabilidade técnica e econômica do aproveitamento energético do glicerol por meio da reforma a vapor para posterior utilização em uma célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC). Para tal, os dados resultantes de uma planta de produção de biodiesel simulada computacionalmente no Aspen HYSYS V8.4 por Galarza (2017) foram utilizados para conhecer a quantidade e composição do glicerol bruto. Com isso, uma simulação de reforma a vapor foi realizada no mesmo software a fim de produzir um gás que atendesse a demanda energética do sistema proposto na presente dissertação

A reforma a vapor simulada resultou na produção de 1,7428 kg/h de hidrogênio, o que foi mais que suficiente para fornecer os cerca de 5,8 kW exigidos pela instalação. A possibilidade de geração de excedentes foi desconsiderada, uma vez que o custo de produção de eletricidade por meio de SOFCs ainda é significativamente mais alto que os preços praticados pelas concessionárias.

Apenas uma mínima fração do glicerol foi utilizada para reforma e, mesmo assim, apenas parte do gás de reforma foi utilizada na célula a combustível. Esta situação demonstra o alto potencial de geração de energia elétrica que reside na utilização conjunta de glicerol, reformadores a vapor e células a combustível.

Apesar do claro potencial técnico, a questão econômica ainda deve se manter por muito tempo como a principal dificuldade para o uso de SOFCs, não apenas na indústria de biodiesel, mas em todos os setores em geral. Ainda que boa parte do alto custo da produção elétrica calculada neste trabalho se deva à produção de hidrogênio, o que poderia ser amenizado por novas tecnologias ou estudos de otimização do mesmo processo, apenas o investimento com a célula a combustível induziria um custo mais que duas vezes maior que o preço de venda de eletricidade praticado pelas concessionárias no setor industrial.

Mesmo no melhor dos cenários econômicos, considerando juros baixos e longos períodos de amortização, o custo de produção elétrica por SOFCs se manteve acima dos 0,40 USD/kWh, enquanto os valores praticados pelas concessionárias se situam na faixa dos 0,12 USD/kWh. Com isso, conclui-se que a presente proposta está longe de ser economicamente viável, mas pode ser mantida como uma boa opção tecnológica a ser

levada em conta. Sendo considerado o hidrogênio como um novo vetor energético ou como o combustível do futuro, é razoável supor que todos os custos calculados nesta dissertação, desde os gastos com produção de hidrogênio até os preços das próprias células a combustível, tendem a cair ano após ano, aproximando cada vez mais o potencial de aproveitamento energético por meio de SOFCs de algo aplicável na prática.

Sugestões para trabalhos futuros incluem:

- estudos de otimização do processo de reforma a vapor;
- uso de outras variantes de células a combustível, como células de carbonato fundido;
- avaliação de diferentes processos para produção de hidrogênio a partir de glicerol;
- inclusão de uma análise exérgica, exergoeconômica e/ou exergoambiental;
- inclusão de novas etapas de purificação do gás de reforma, como a inclusão de separadores por membrana ou ciclos de absorção/dessorção.

REFERÊNCIAS

- ABDURAKHMAN, Y. B.; PUTRA, Z. A.; BILAD, M. R. Aspen HYSYS Simulation for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil using Membrane Reactor. 1st Annual Applied Science and Engineering Conference, 2017.
- ABIOVE. Produção de biodiesel por matéria-prima. . [S.l: s.n.] , 2019
- ADAMSON, Kerry-Ann. Stationary fuel cells - an overview. 2007.
- ADHIKARI, Sushil et al. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, p. 2875–2880, 2007.
- ADHIKARI, Sushil; FERNANDO, Sandun D.; HARYANTO, Agus. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 10, p. 2600–2604, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.011>>.
- ADNAN, Nur Amelia Azreen et al. Optimization of bioethanol production from glycerol by *Escherichia coli* SS1. *Renewable Energy*, v. 66, p. 625–633, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.032>>.
- AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, n. 4, p. 291–301, 2001.
- AL MOUSSAWI, Houssein; FARDOUN, Farouk; LOUAHLIA, Hasna. Selection based on differences between cogeneration and trigeneration in various prime mover technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, n. September 2015, p. 491–511, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.077>>.
- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 4, p. 691–698, 2011.
- ALI ZADEH SAHRAEI, Ommolbanin et al. Hydrogen production by glycerol steam reforming catalyzed by Ni-promoted Fe/Mg-bearing metallurgical wastes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 183–193, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.039>>.
- ALVARENGA, R. R. et al. Use of glycerine in poultry diets. *World's Poultry Science Journal*, v. 68, n. 4, p. 637–644, 2012.
- ANEEL. Resolução normativa N° 235, de 14 de novembro de 2006. , 2006.
- ANIKEEV, Vladimir; FAN, Maohong. *Supercritical fluid technology for energy and environmental applications*. 2014.
- ANP. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (metros cúbicos). . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. , 2019

- ANP. Resolução ANP No 45 DE 25/08/2014. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>.
- APATI, Giannini Paszinick et al. Evaluation of the addition of glycerol to cupriavidus necator culture medium over poly(3-hydroxybutyrate) production. *Revista Materia*, v. 23, n. 1, p. 14–20, 2018.
- ARSHAD, Adeel et al. Energy and Exergy analysis of Fuel Cells : A Review. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.12.008>>.
- BALA-LITWINIAK, A.; RADOMIAK, H. Environmental benefits of co-combustion of light fuel oil with waste glycerol. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 38, n. 17, p. 2510–2516, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2015.1091867>>.
- BARBOSA FILHO, Fernando de Holanda. A crise econômica de 2014/2017. *Estudos Avançados*, v. 31, n. 89, p. 51–60, 2017.
- BARBOSA, Yuri M. et al. Performance assessment of primary petroleum production cogeneration plants. *Energy*, v. 160, p. 233–244, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.014>>.
- BARJA, Gabriel de Jesus Azevedo. A cogeração e sua inserção ao sistema elétrico. 2006. Universidade de Brasília, 2006.
- BARROS, Daniel. Cogeração de energia com biogas a partir de lodo biológico. 10o Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, p. 1–13, 2015.
- BIEBL, H et al. Microbial production of 1,3-propanediol. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 52, n. 3, p. 289–97, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10531640>>.
- BOGAART, V. Glycerin market brief. 2009, Berlin, Germany: [s.n.], 2009.
- BOHON, Myles D et al. Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, n. 2, p. 2717–2724, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.154>>.
- California Fuel Cell Partnership. Cost to refill. 2019. Disponível em: <https://cafcp.org/content/cost-refill>. Acesso em 23 de Agosto de 2019.
- CENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. *Thermodynamics: an engineering approach*. McGraw-Hill Education, 8ª edição, 2014.
- CHAN, S. H.; KHOR, K. A.; XIA, Z. T. Complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources*, v. 93, n. 1–2, p. 130–140, 2001.
- CHANTHOOM, K et al. Ethanol production form biodiesel-derived crude glycerol by *Enterobacter aerogenes*. *Chemical Engineering Transactions*, v. 50, p. 211–216, 2016. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

84976871050&doi=10.3303%2FCET1650036&partnerID=40&md5=4074b65603960fc551354bc7f347f489>.

CHEN, Daniel H.; DINIVAH, Murty V.; JENG, Chang-Yuan. New Acentric Factor Correlation Based on the Antoine Equation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 1, p. 241–244, 1993.

CHENG, Chin Kui et al. Syngas production from glycerol-dry(CO₂) reforming over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst. *Renewable Energy*, v. 74, n. 3, p. 441–447, 2014.

CHOI, Won Jae et al. Ethanol production from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Kluyvera cryocrescens*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 89, n. 4, p. 1255–1264, 2011.

CHOU, Chih Cheng et al. Experimental analysis of a turbo-charged common-rail diesel engine fueled with biodiesel. *Energy Procedia*, v. 61, p. 1167–1170, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.1045>>.

CHP BRASIL. Cogeração qualificada. Disponível em: <<https://chpbrasil.com.br/solucoes/cogeracao-qualificada>>. Acesso em: 2 maio 2019.

CHUMPITAZ, German R. A. et al. Design and study of a pure tire pyrolysis oil (TPO) and blended with Brazilian diesel using Y-Jet atomizer. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2019.

COGEN. Cogeração no Brasil. Disponível em: <<http://www.cogen.com.br/cogeracao/cogeracao-no-brasil/>>. Acesso em: 25 out. 2017.

COGEN. Cogeração no Brasil. Disponível em: <<http://www.cogen.com.br/cogeracao/cogeracao-no-brasil/>>. Acesso em: 5 ago. 2018.

COGEN. Cogeração no Brasil. Disponível em: <<http://www.cogen.com.br/cogeracao/cogeracao-no-brasil>>. Acesso em: 2 fev. 2019.

COMGÁS. Industrial - Comgás. Disponível em: <<https://www.comgas.com.br/tarifas/industrial/>>. Acesso em: 19 maio 2019.

CORDOBA, Aymer Yeferson Maturana. Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Tese de Doutorado UFSCAR, 2011.

CORONADO, C. J. R. et al. Ecological efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering*, v. 63, n. x, 2014.

CORONADO, I. et al. Aqueous-phase reforming of Fischer-Tropsch alcohols over nickel-based catalysts to produce hydrogen: Product distribution and reaction pathways. *Applied Catalysis A: General*, v. 567, n. September, p. 112–121, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.013>>.

- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, v. 418, n. 6901, p. 964–967, 2002.
- DA COSTA, Diego Vicente et al. Growth and energy metabolism of Nile tilapia juveniles fed glycerol. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, v. 50, n. 5, p. 347–354, 2015.
- DA SILVA, Luiziana Ferreira et al. PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE POLIHIDROXIALCANOATOS PARA A GERAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS NO BRASIL. *Quimica Nova*, v. 30, n. 7, p. 1732–1743, 2007.
- DE ALMEIDA, Joanna Karollyne Portela et al. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. 2011, [S.l: s.n.], 2011. p. 14.
- DE PAULA, Fabrício Coutinho et al. Polyhydroxyalkanoate production from crude glycerol by newly isolated *Pandoraea* sp. *Journal of King Saud University - Science*, v. 29, n. 2, p. 166–173, 2016.
- DEMIRBAŞ, Ayhan; ARIN, Gönenç. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002.
- DESHPANDE, Shriyash R; SUNOL, Aydin K; PHILIPPIDIS, George. Status and prospects of supercritical alcohol transesterification for biodiesel production. *WIREs Energy and Environment*, v. 6, n. October, p. 1–15, 2017.
- DIJKSTRA, A. J. *Vegetable Oils: Composition and Analysis*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00708-X>>.
- DOBOSZ, J. et al. Glycerol steam reforming over calcium hydroxyapatite supported cobalt and cobalt-cerium catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, n. 2, p. 404–412, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.004>>.
- DOE. OVERVIEW OF CHP TECHNOLOGIES (DOE CHP TECHNOLOGY FACT SHEET SERIES) – FACT SHEET, 2017. . [S.l: s.n.], 2017.
- EATON, Scott J. et al. Formulation and combustion of glycerol-diesel fuel emulsions. *Energy and Fuels*, v. 28, n. 6, p. 3940–3947, 2014.
- EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, v. 42, n. 2–3, p. 269–289, 1995.
- EJIKEME, P M et al. Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes- An Insight. *E-Journal of Chemistry*, v. 7, n. 4, p. 1120–1132, 2010.
- ENSINAS, Adriano V et al. Analysis of Cogeneration Systems in Sugar Cane Factories - Alternative of Steam and Combined Cycle Power Plants. *Ecos* 2006, n. July, p. 1177–1184, 2006.
- EPA. Catalog of CHP technologies. . [S.l: s.n.], 2017.
- FABER, Mariana De Oliveira; FERREIRA-LEITÃO, Viridiana Santana. Bioresource Technology Optimization of biohydrogen yield produced by bacterial consortia using

- residual glycerin from biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 219, p. 365–370, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.141>>.
- FAN, Xiaohu; BURTON, Rachel; ZHOU, Yongchang. Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals - Mini Review~!2009-08-26~!2010-02-02~!2010-04-09~! *The Open Fuels & Energy Science Journal*, v. 3, n. 1, p. 17–22, 2010. Disponível em: <<http://benthamopen.com/ABSTRACT/TOEFJ-3-17>>.
- FANTOZZI, F. et al. An experimental and kinetic modeling study of glycerol pyrolysis. *Applied Energy*, v. 184, p. 68–76, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.018>>.
- FERNANDES, Bruna Soares et al. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. *Energy for Sustainable Development*, v. 14, n. 2, p. 143–148, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2010.03.004>>.
- FERREIRA, TF et al. Evaluation of 1, 3-propanediol production from crude glycerol by *Citrobacter freundii* ATCC 8090. *Chemical Engineering Transactions*, v. 27, p. 157–162, 2012. Disponível em: <<http://www.aidic.it/ibic2012/webpapers/45Ferreira.pdf>>.
- FISHER, L. J. et al. Effects of propylene glycol or glycerol supplementation of the diet of dairy cows on feed intake, milk yield and composition, and incidence of ketosis. *Canadian Journal of Animal Science*, v. 296, p. 289–296, 1973.
- FREITAS, Antonio C D; GUIRARDELLO, Reginaldo. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 31, p. 17969–17984, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.130>>.
- GALARZA, Juan Carlos. Incorporação dos processos de queima de glicerina e da reforma a vapor do glicerol na cadeia produtiva do biodiesel. 2017. 127 f. Universidade Estadual Paulista, 2017.
- GALARZA, Juan Carlos; SILVEIRA, J. L.; PIZARRO, Omar R Llerena. Thermodynamic and economic analysis of cogeneration system applied in biodiesel production . 2015, [S.l: s.n.], 2015.
- GAMA VIEIRA, Gláucia Eliza et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, v. 15, n. 24, p. 167–178, 2018.
- GANI, Rafiqul; CONSTANTINOU, Leonidas. Molecular structure based estimation of properties for process design. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1–2 pt 1, p. 75–86, 1996.
- GARCÍA, Manuel et al. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 12, p. 4431–4439, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.111>>.
- GARRETT, Reginald H.; GRISHAM, Charles M. *Biochemistry*. 5. ed. [S.l: s.n.], 2012.

- GASMIG. Gás natural composição. Disponível em: <<http://www.gasmig.com.br/GasNatural/Paginas/Composicao.aspx>>. Acesso em: 1 jun. 2019.
- GRANJO, José F O; DUARTE, Belmiro P M; OLIVEIRA, Nuno M C. Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modelling, simulation and economical assessment. *Energy*, p. 57, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.167>>.
- GUERRA, Edson Perez; FUCHS, Werner. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. *Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient.*, v. 8, n. I, p. 103–112, 2010.
- HAJIMOLANA, S Ahmad et al. Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 4, p. 1893–1917, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.011>>.
- HARON, Roslindawati et al. Overview on Utilization of Biodiesel By-Product for Biohydrogen Production. *Journal of Cleaner Production*, 2017.
- HARUN, Norazimah et al. Hydrogen production from glycerol dry reforming over Ag-promoted Ni/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 1–13, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.093>>.
- HIELSCHER ULTRASOUND TECHNOLOGY. Ultrasonics improve biodiesel production efficiency. 2019. Disponível em: https://www.hielscher.com/biodiesel_processing_efficiency.htm. Acesso em 24 de Agosto de 2018.
- HIREMATH, Anand; KANNABIRAN, Mithra; RANGASWAMY, Vidhya. 1,3-Propanediol production from crude glycerol from jatropha biodiesel process. *New Biotechnology*, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2010.06.006>>.
- HOU, Qinlong; ZHAO, Hongbin; YANG, Xiaoyu. Economic performance study of the integrated MR-SOFC-CCHP system. *Energy*, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.072>>.
- HUSSAIN, M. M.; LI, X.; DINCER, I. A general electrolyte-electrode-assembly model for the performance characteristics of planar anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 189, n. 2, p. 916–928, 2009.
- IBRAHIM, M. H A; STEINBÜCHEL, A. *Zobellella denitrificans* strain MW1, a newly isolated bacterium suitable for poly(3-hydroxybutyrate) production from glycerol. *Journal of Applied Microbiology*, v. 108, n. 1, p. 214–225, 2010.
- ISA, Normazlina Mat; TAN, Chee Wei; YATIM, A H M. A comprehensive review of cogeneration system in a microgrid: A perspective from architecture and operating system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, n. June, p. 1–28, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.034>>.

- ITO, Takeshi et al. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 100, n. 3, p. 260–265, 2005.
- JAMROZIK, Arkadiusz et al. Effect of diesel-biodiesel-ethanol blend on combustion, performance, and emissions characteristics on a direct injection Diesel engine. *Thermal Science*, v. 21, n. December 2016, p. 591–604, 2017.
- JIANG, Lulin; AGRAWAL, Ajay K. Combustion of straight glycerol with/without methane using a fuel-flexible, low-emissions burner. *Fuel*, v. 136, p. 177–184, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.027>>.
- JIMMY, Uwem; MOHAMEDALI, Mohammed; IBRAHIM, Hussameldin. Thermodynamic Analysis of Autothermal Reforming of Synthetic Crude Glycerol (SCG) for Hydrogen Production. 2017.
- JOBACK, K G; REID, R C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS. *Chemical Engineering Communications*. [S.l: s.n.], 1987.
- KAKAÇ, Sadik; PRAMUANJAROENKIJ, Anchasa; YANG, Xiang. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. v. 32, p. 761–786, 2007.
- KALIN, M. et al. Analyses of the Long-Term Performance and Tribological Behavior of an Axial Piston Pump Using Diamondlike-Carbon-Coated Piston Shoes and Biodegradable Oil. *Journal of Tribology*, v. 130, n. 1, p. 011013, 2008.
- KAMATE, S.; GANGAVATI, P. Cogeneration in sugar industries. 2009. 6-33 f. 2009.
- KAMZOLOVA, S V et al. Strain and process development for citric acid production from glycerol- containing waste of biodiesel manufacture. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, p. 1020–1028, 2010.
- KAPILAN, N.; BABU, T. P. Ashok; REDDY, R. P. Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability. *International Journal of ChemTech Research*, v. 1, n. 2, p. 278–282, 2009.
- KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. *The Biodiesel Handbook*. [S.l: s.n.], 2005.
- KOTHARI, Richa; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 553–563, 2008.
- KOUSI, K. et al. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 518, p. 129–141, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.047>>.
- KOUSI, K. et al. Glycerol steam reforming over modified Ru/Al₂O₃catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 542, p. 201–211, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.027>>.

- KRAMER, Klaas Jan et al. Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Pulp and Paper Industry. Environmental Energy Technologies Division. [S.l: s.n.], 2009.
- LEAL, A. L.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Autothermal reforming of impure glycerol for H₂ production: Thermodynamic study including in situ CO₂ and/or H₂ separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 4, p. 2607–2620, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.132>>.
- LEEVIJIT, Theerayut et al. Performance Test of a 6-Stage Continuous Reactor for Transesterification of Palm Oil. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, v. 28, n. 4, p. 791–802, 2006.
- LEIGUEZ, Elbio et al. Critical role of TLR2 and MyD88 for functional response of macrophages to a group IIA-secreted phospholipase A₂ from snake venom. *PLoS ONE*, v. 9, n. 4, 2014.
- LESTARI, Siswati et al. Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels. *ChemSusChem*, v. 2, n. 12, p. 1109–1119, 2009.
- LIANG, Yanna; SARKANY, Nicolas; et al. Batch stage study of lipid production from crude glycerol derived from yellow grease or animal fats through microalgal fermentation. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 17, p. 6745–6750, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.087>>.
- LIANG, Yanna; CUI, Yi; et al. Converting crude glycerol derived from yellow grease to lipids through yeast fermentation. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, p. 7581–7586, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.061>>.
- LIN, E C C. Glycerol utilization and its regulation in mammals. *Ann. Rev. Biochem.*, v. 46, p. 765–95, 1977.
- LIU, Mingxi; SHI, Yang; FANG, Fang. Combined cooling , heating and power systems : A survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 1–22, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.054>>.
- LOPES, Rita P. et al. Effect of High Pressure on *Paracoccus denitrificans* Growth and Polyhydroxyalkanoates Production from Glycerol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2019.
- LUKOVIC, Nevena Ognjanovic; KNEZEVIC-JUGOVIC, Zorica; BEZBRADICA, Dejan. Biodiesel Fuel Production by Enzymatic Transesterification of Oils : Recent Trends , Challenges and Future Perspectives. *Alternative Fuel*. [S.l: s.n.], 2011. .
- MA, Fangrui; HANNA, Milford A. Biodiesel production : a review 1. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1–15, 1999.
- MARCHENKO, O. V.; SOLOMIN, S. V. The future energy: Hydrogen versus electricity. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 10, p. 3801–3805, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.132>>.
- MARION, Michaël; LOUAHLIA, Hasna; GUALOUS, Hamid. Performances of a CHP Stirling system fuelled with glycerol. *Renewable Energy*, v. 86, p. 182–191, 2016.

- MARKOČIČ, Elena et al. Glycerol reforming in supercritical water; a short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 40–48, 2013.
- MARTÍNEZ-SALAZAR, A. L.; MELO-BANDA, J. A.; CORONEL-GARCÍA, M. A.; GARCÍA-VITE, P. M.; MARTÍNEZ-SALAZAR, I.; DOMÍNGUEZ-ESQUIVEL, J. M. Technoeconomic analysis of hydrogen production via hydrogen sulfide methane reformation. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:12296–302. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.11.023.
- MAX, Belén et al. BIOTECHNOLOGICAL PRODUCTION OF CITRIC ACID. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 41, p. 862–875, 2010.
- MENEZES, João Paulo da S.Q.; MANFRO, Robinson L.; SOUZA, Mariana M.V.M. Hydrogen production from glycerol steam reforming over nickel catalysts supported on alumina and niobia: Deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 32, p. 15064–15082, 2018.
- MINH, N. Q. *Cell and Stack Design, Fabrication and Performance*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00008-7>>.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SAF. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-é-o-programa-nacional-de-produção-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>.
- MISHRA, Shashank et al. Comparison of biodiesel fuel behavior in a heavy duty turbocharged and a light duty naturally aspirated engine. *Applied Energy*, v. 202, p. 459–470, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.162>>.
- MME. BOLETIM DOS BIOCOMBUSTÍVEIS. 110. ed. [S.l.: s.n.], 2017.
- MOHD ARIF, Nur Nabillah et al. Hydrogen production via CO₂ dry reforming of glycerol over Re–Ni/CaO catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 1–15, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.084>>.
- NARASIMHARAO, K; LEE, Adam; WILSON, Karen. Catalysts in Production of Biodiesel : A Review. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 1, n. 1, p. 19–30, 2007.
- NDA-UMAR, Usman et al. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. *Catalysts*, v. 9, n. 1, p. 15, 2018.
- NEFF, W. E.; BYRDWELL, W. C. Soybean oil triacylglycerol analysis by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 10, p. 1185–1191, 1995.
- NOMANBHAY, Saifuddin; HUSSEIN, Refal; ONG, Mei Yin. Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using

- microwave pyrolysis : a review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, n. March, 2018.
- OKULLO, Aldo; TIBASIIMA, Noah. Process Simulation of Biodiesel Production from *Jatropha Curcas* Seed Oil. *American Journal of Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 56–63, 2017.
- OLATEJU, Idowu Iyabo et al. Process Development for Hydrogen Production via Water-Gas Shift Reaction Using Aspen HYSYS. v. 30, p. 144–153, 2017.
- PAGLIARO, By Mario; ROSSI, Michele; PAGLIARO, Mario. *Glycerol : Properties and Production. The Future of Glycerol*, p. 1–18, 2011.
- PARTHASARATHY, M. et al. Effect of hydrogen on ethanol–biodiesel blend on performance and emission characteristics of a direct injection diesel engine. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 134, p. 433–439, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.005>>.
- PATCHARAVORACHOT, Yaneeporn et al. Performance of an Integrated Adsorption-Enhanced Glycerol Supercritical Water Reforming and Pressurized SOFC System. *International Journal of Advances in Chemical Engineering and Biological Sciences*, v. 3, n. 1, p. 58–61, 2016.
- PINTO, Gabriel M. et al. Experimental investigation of the performance and emissions of a diesel engine fuelled by blends containing diesel s10, pyrolysis oil from used tires and biodiesel from waste cooking oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019.
- PRESCIUTTI, Andrea et al. Energy and exergy analysis of glycerol combustion in an innovative flameless power plant. *Journal of Cleaner Production*, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.022>>.
- PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>.
- PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. LEI No 13.576, DE 26 DE DEZEMBRO DE 2017. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm>.
- PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. LEI No 9.478, DE 6 DE AGOSTO DE 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9478.htm#art1>.
- PYLE, Denver J.; GARCIA, Rafael A.; WEN, Zhiyou. Producing docosahexaenoic acid (DHA)-rich algae from biodiesel-derived crude glycerol: Effects of impurities on DHA production and algal biomass composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, n. 11, p. 3933–3939, 2008.
- QUEIRÓS, P; COSTA, M; CARVALHO, R H. Co-combustion of crude glycerin with natural gas and hydrogen. v. 34, n. 2013, p. 2759–2767, 2019.
- QUISPE, César A.G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, João A. *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, n. October, p. 475–493, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>>.
- RAIMONDI, Stefano et al. Getting lipids from glycerol: New perspectives on biotechnological exploitation of *Candida freyschussii*. *Microbial Cell Factories*, v. 13, n. 1, 2014.
- RAMALHO, Hugo F; SUAREZ, Paulo A Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.
- RAMKUMAR, S.; KIRUBAKARAN, V. Biodiesel from vegetable oil as alternate fuel for C.I engine and feasibility study of thermal cracking: A critical review. *Energy Conversion and Management*, v. 118, p. 155–169, 2016.
- RAVEENDRAN, Sindhu et al. Production and Characterization of Poly-3-hydroxybutyrate from Crude Glycerol by *Bacillus sphaericus* NII 0838 and Improving Its Thermal Properties by Blending with Other Polymers. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 54, n. 4, p. 783–794, 2011. Disponível em: <[www.scielo.br/pdf/babt/v54n4/19.pdf%5Cnfile:///C:/Documents and Settings/Administrator/Local Settings/Application Data/Mendeley Ltd./Mendeley Desktop/Downloaded/Sindhu et al. - 2011 - Production and Characterization of Poly-3-hydroxybutyrate from Crude Gl](http://www.scielo.br/pdf/babt/v54n4/19.pdf%5Cnfile:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrator/Local%20Settings/Application%20Data/Mendeley%20Ltd./Mendeley%20Desktop/Downloaded/Sindhu%20et%20al.%20-%202011%20-%20Production%20and%20Characterization%20of%20Poly-3-hydroxybutyrate%20from%20Crude%20Gl)>.
- RUSTAN, Arild C; DREVON, Christian A. Fatty Acids: Structures and Properties. *Encyclopedia of Life Sciences*, p. 1–7, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1038/npg.els.0003894>>.
- RYWINSKA, Anita et al. Biosynthesis of Citric Acid from Glycerol by Acetate Mutants of *Yarrowia lipolytica* in Fed-Batch Fermentation. *Food Technol. Biotechnol*, v. 47, n. 1, p. 1–6, 2009.
- SAAB, V. da S. et al. Produção De 1,3-Propanodiol a Partir De Glicerina Bruta Por *Clostridium Butyricum*. 2014, Florianópolis: [s.n.], 2014. p. 2482–2488.
- SABOURIN-PROVOST, Guillaume; HALLENBECK, Patrick C. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 14, p. 3513–3517, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.027>>.
- SANTANDER, Carlos M. García et al. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. *Fuel*, v. 92, p. 158–161, 2012.
- SARMA, Saurabh Jyoti et al. Microbial hydrogen production by bioconversion of crude glycerol: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 8, p. 6473–6490, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.050>>.
- SAVILLE, G. Acentric factor. Disponível em: <<http://thermopedia.com/content/287/>>. Acesso em: 5 mar. 2019.

- SCHWENGBER, Carine Aline et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, n. July 2014, p. 259–266, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.279>>.
- SERETIS, A.; TSIAKARAS, P. Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst. *Renewable Energy*, v. 85, p. 1116–1126, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.068>>.
- SETIS. Energy efficiency in the pulp and paper industry. Disponível em: <<https://setis.ec.europa.eu/technologies/energy-intensive-industries/energy-efficiency-and-co2-reduction-in-the-pulp-paper-industry/info>>. Acesso em: 26 abr. 2019.
- SHAH, S; SHARMA, S; GUPTA, MN. Enzymatic transesterification for biodiesel production. *Indian J Biochem Biophys*, v. 40, n. 6, p. 392–399, 2003.
- SHEREENA, K M; THANGARAJ, T. Biodiesel : an Alternative fuel Produced From Vegetable Oils by Transesterification. *Electronic Journal of Biology*, v. 5, n. 3, p. 67–74, 2009.
- SHURTLEFF, William; AOYAGI, Akiko. History of soybeans and soyfoods in France (1665-2015): extensively annotated bibliography and sourcebook. [S.l.: s.n.], 2015.
- SILVA, Gervásio Paulo Da et al. 1,3-Propanodiol: Produção, aplicações e potencial biotecnológico. *Quimica Nova*, v. 37, n. 3, p. 527–534, 2014.
- SILVA, Márcio Evaristo Da. Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos. 2010. 160 f. Universidade Estadual Paulista, 2010.
- SILVA, T. C. F. Utilização de biogás de estações de tratamento de esgoto para fins energéticos. 2015. 152 f. Universidade de São Paulo, 2015.
- SILVEIRA, J. L. et al. Thermodynamic and economic analysis of hydrogen production integration in the Brazilian sugar and alcohol industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 30, p. 869–876, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.012>>.
- SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermo-economic analysis method for optimization of combined heat and power systems - Part I. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 29, n. 6, p. 479–485, 2003.
- STAMBOULI, A Boudghene; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. v. 6, p. 433–455, 2002.
- STEINMETZ, Scott A et al. Crude glycerol combustion : Particulate , acrolein , and other volatile organic emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 34, n. 2, p. 2749–2757, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.07.050>>.
- STRIUGAS, Nerijus et al. Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation. *Energetika*, v. 5, n. 3, p. 5–12, 2008.

- SUKJIT, E. et al. Effect of hydrogen on butanol-biodiesel blends in compression ignition engines. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 3, p. 1624–1635, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.061>>.
- SUPAPORN, Pansuwan; YEOM, Sung Ho. Statistical Optimization of 1,3-Propanediol (1,3-PD) Production from Crude Glycerol by Considering Four Objectives: 1,3-PD Concentration, Yield, Selectivity, and Productivity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 186, n. 3, p. 644–661, 2018.
- SWA TECHNOLOGIES. Sunny Island Inverters in Fuel Cell Applications. n. 1.1, p. 1–18, 2007.
- SWAIN, Manas Ranjan; RAY, Ramesh C; PATRA, J. Citric Acid : Microbial Production and Applications in Food and Pharmaceutical Industries. *Citric Acid*. [S.l.]: Nova Science Publishers, 2012. .
- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 118–127, 2013.
- THANH, Le Tu et al. Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review. *Catalysts*, v. 2, p. 191–222, 2012.
- THE METROPOLITAN MUSEUM OF ART. The Metropolitan Museum of Art. Disponível em: <<https://www.metmuseum.org/>>.
- TREJO-ZÁRRAGA, Fernando et al. Kinetics of transesterification process for biodiesel production. *Biofuels - state of development*. [S.l.: s.n.], 2018. .
- UBRABIO. PNPB. Disponível em: <<https://ubrabio.com.br/pnpb/>>.
- URBS. Sustentabilidade. Disponível em: <<https://www.urbs.curitiba.pr.gov.br/transporte/sustentabilidade>>.
- VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 4476–4483, 2008.
- VASCONCELOS, Yuri. Welcome waste. *Revista Pesquisa Fapesp*, n. 196, 2012.
- VELOSO, Thiago Gotelip Correa et al. Multi-objective optimization and exergetic analysis of a low-grade waste heat recovery ORC application on a Brazilian FPSO. *Energy Conversion and Management*, v. 174, n. May, p. 537–551, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.042>>.
- VENKATESWARULU, T C et al. A Review on Methods of Transesterification of Oils and Fats in Bio-diesel Formation. *International Journal of ChemTech Research*, v. 6, n. 4, p. 2568–2576, 2014.
- VIKROMVARASIRI, Nunthaphan et al. Bioethanol production from glycerol by mixed culture system. *Energy Procedia*, v. 61, p. 1213–1218, 2014.

- WANG, Wenju. Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 11, p. 1401–1408, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.013>>.
- WEST, Thomas P. CITRIC ACID PRODUCTION BY *Candida* SPECIES GROWN ON A SOY-BASED CRUDE GLYCEROL. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, v. 43, p. 601–611, 2013.
- YANG, Fangxia; HANNA, Milford A; SUN, Runcang. Value added use crude glycerol - a byproduct of biodiesel production. p. 1–10, 2012.
- YARA-VARÓN, Edinson et al. Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green. *Molecules*, v. 22, p. 1–24, 2017.
- YEONG; IDRIS; HASSAN. 20 – Palm oleochemicals in non-food applications. In: *Palm oil – production, processing, characterization and uses*, p. 587-624, 2012.


```

rogas(J)=
(P/(Ru*T))*(fmCO*28+fmCO2*44+fmCH4*16+fmH2O*18+fmH2(J)*2)*(1/(fmCO+f
mCO2+fmCH4+fmH2O+fmH2(J)));
concH2(J) = fmH2(J)*rogas(J);
mH2diff(J) = concH2(J)*1.1484e-04/esp*inc;
if (mH2diff(J) >= RH2)
    mH2consREAL (J)=RH2
end
if (mH2diff(J) < RH2)
    mH2consREAL (J)= mH2diff(J)
end
mH2(J+1) = mH2(J)-mH2consREAL(J);
fmH2(J+1) = mH2(J+1)/(mCO+mCO2+mCH4+mH2O+mH2(J+1));
parada = concH2(J);
A(J+1)=A(J)+inc;
J=J+1;
end
mH2(J)=mH2(J-1);
plot(A,mH2)
xlswrite('Concentracao',A,'vazao massica','A1');
xlswrite('Concentracao',mH2,'vazao massica','A2');

```