

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA DO  
GLICEROL BRUTO E APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO DA QUEIMA DO GLICEROL EM  
UMA PLANTA DE MÉDIO PORTE DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Autora: Ana Paula Mattos**

**Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento**

Itajubá - MG - Brasil

Janeiro de 2014

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

**Ana Paula Mattos**

**CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA DO  
GLICEROL BRUTO E APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO DA QUEIMA DO GLICEROL EM  
UMA PLANTA DE MÉDIO PORTE DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica como parte  
dos requisitos para obtenção do Título de Mestre  
em Ciências em Engenharia Mecânica.**

**Área de Concentração: Conversão de Energia**

**Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento**

Janeiro - 2014

Itajubá - M.G.

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

**Ana Paula Mattos**

**CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA DO  
GLICEROL BRUTO E APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO DA QUEIMA DO GLICEROL EM  
UMA PLANTA DE MÉDIO PORTE DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação aprovada por banca examinadora de  
2014, conferindo ao autor o título **de Mestre em  
Ciências em Engenharia Mecânica.**

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna - FEG/ UNESP**

**Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Jr. - IEM/UNIFEI**

**Prof. Dr. Prof. Christian Jeremi Coronado Rodriguez - IEM/UNIFEI**

**Prof. Dr. Marco Antônio Rosa Nascimento - IEM/UNIFEI**

Janeiro - 2014



# DEDICATÓRIA

*Ao meu querido pai,*

*Que infelizmente não pode estar comigo neste momento tão especial.*

*A minha mãe querida,*

*Que sempre me apoiou e me deu força.*

*A minha tia,*

*Que é minha segunda mãe, que também sempre me apoiou.*

*Ao Thiago*

*Por me ajudar e ser um companheiro nas horas difíceis.*

# AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro através do Programa de bolsas.

A Fapemig, pelo apoio financeiro para participação de congresso.

A empresa SP-BIO por conceder a visita técnica e fornecer os dados e as amostras para a realização desta dissertação.

A Universidade de Antioquia, na Colômbia, pela receptividade e na dedicação nas experiências realizadas nos laboratórios (QUIREMA e PFA).

Ao meu orientador Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez, por sua ótima orientação e dedicação, mas principalmente por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento, pela colaboração.

Aos colegas do grupo GETEC pelo apoio e amizade.

Aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, pela assistência no meu tempo de estudo.

Aos meus amigos pelos momentos de lazer, especialmente a Gabriela Bovolin que possibilitou a visita na planta SP-BIO. Ao Juan Gabriel Quintero por me ajudar e ser um companheiro nos artigos e no mestrado.

*“Sem sacrifícios não há glória.”*

## RESUMO

**MATTOS, A. P. (2013)**, Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético em uma planta de médio porte de produção de biodiesel, Itajubá, 184p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

A importância da conversão de energia elétrica, mecânica e térmica na sociedade é essencial para o crescimento econômico, desenvolvimento tecnológico e outras atividades humanas. O elevado consumo de combustíveis fósseis gera a preocupação com a exaustão das reservas, segurança de abastecimento e os impactos ambientais. Como consequência, surge a necessidade de processos que não degradam o meio ambiente, possuam uma boa eficiência energética e atendem a demanda de energia requerida.

Esta dissertação discute a utilização do glicerol, subproduto na indústria do biodiesel, como alternativa energética em uma planta de produção de biodiesel, substituindo o uso dos combustíveis fósseis. Também foi analisada uma avaliação ambiental da combustão deste subproduto.

Foram realizados: cálculos de combustão de diferentes tipos de glicéris e de misturas deste com etanol, assim como cálculos das emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Também foi realizado um estudo de caso de uma planta de médio porte de biodiesel (SP-BIO) localizada em Sumaré, estado de São Paulo com a finalidade de viabilizar o uso do glicerol bruto como combustível alternativo para suprir a demanda térmica da planta. Realizou-se também a caracterização físico-química do glicerol bruto para obter as principais propriedades termoquímicas.

Com todas as análises realizadas constatou-se que o PCS do glicerol bruto da SP-BIO é de 24,4 MJ/kg contribuindo para suprir a demanda térmica do gerador de vapor da planta que é de 0,804 MW. A potência térmica do glicerol bruto varia entre 1,762 e 2,995 MW para rendimentos da caldeira de 50% a 85% respectivamente. Assim constatou-se que o subproduto desta planta de médio porte de produção de biodiesel, seria capaz de utilizar o próprio glicerol bruto como um combustível alternativo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Termodinâmica, Biodiesel, Glicerol, Consumo Energético, caracterização termoquímica.

## ABSTRACT

**MATTOS, A. P. (2013)**, Thermochemical Characterization of crude glycerol as energy in a plant of medium size biodiesel production, Itajubá, 184p. Dissertation (Masters Degree in Energy Conversion) – Mechanic Engineer Institute, Federal University of Itajubá.

The importance conversion of electrical, mechanical and thermal energy in society is essential for economic growth, technological development and other human activities. High consumption of fossil fuels generates concern about the depletion of reserves, supply security and environmental impacts. Consequently, the searches for processes which do not degrade the environment, demonstrate good energy efficiency and meet the demand for the energy required have arisen.

This paper discusses the use of glycerol, a byproduct in the biodiesel industry, as an energy alternative in a biodiesel production plant, replacing the use of fossil fuels. An environmental assessment was also analyzed be carried out for this combustion by-product.

Through this study, calculation of combustion of different types of glycerols and mixtures thereof with ethanol, and calculations of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> are undertaken. A case study of an medium-sized biodiesel plant (SP-BIO) located in the city Sumaré, in the state of São Paulo, Brazil, was carried out in order to enable the use of crude glycerol as an alternative fuel to meet the thermal demand of the plant. The physic-chemical characterization of crude glycerol was made to obtain the main thermochemical properties.

After all analyses it was found that the PCS crude glycerol of SP - BIO is 24.4 MJ/kg which contributed to this would supply the thermal demand of the steam generator 0,804MW. The thermal power of the crude glycerol varies between 1,762 and 2,995 MW for yields of 50% to 85% respectively. Thus it was found that the byproduct of this medium-sized biodiesel plant would be able to use the crude glycerol itself as an alternative fuel.

**KEYWORDS:** Thermodynamic, Biodiesel, Glycerol, Energy Consumption, thermochemical characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação da reação de transesterificação.....	22
Figura 2.2 - Equações transesterificação de triglicerídeos.....	23
Figura 2.3 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol.....	24
Figura 2.4 - Desenho esquemático de uma planta de biodiesel. ....	25
Figura 2.5 - Produtos da reação de transesterificação em decantação. ....	26
Figura 2.6 - Produção de biodiesel nas regiões do Brasil em agosto de 2013. ....	26
Figura 2.7 - Produção de Biodiesel nos últimos anos no Brasil .....	27
Figura 2.8 - Mapa do Brasil com a potencialidade de produção do biodiesel com diversas matérias primas.....	28
Figura 2.9 - Gráfico do percentual de matérias primas produzidas no Brasil.....	29
Figura 2.10 - Taxa de emissões de GEE em relação a porcentagem de biodiesel no combustível.....	30
Figura 2.11 - Produção de biodiesel e glicerol bruto e glicerina refinada com o preço de cada .....	31
Figura 2.12 - Catalisador NaOH .....	33
Figura 2.13 - Geração do biodiesel com catalisadores homogêneos. ....	35
Figura 2.14 - Geração do biodiesel com catalisadores heterogêneo. ....	35
Figura 2.15 - Geração do biodiesel sem catalisadores (SCM)-dois reatores. ....	36
Figura 3.1 - Estrutura molecular do glicerol .....	38
Figura 3.2 - Saponificação de óleos vegetais).....	40
Figura 3.3 - Aplicações tradicionais da glicerina.....	41
Figura 3.4 - Cenário mundial da produção e preço do glicerol bruto e refinado .....	49

Figura 3.5 - Projeções de produção do biodiesel e glicerol no mercado nacional .....	49
Figura 3.6 - Variação da viscosidade com a temperatura. (a) Glicerol bruto (b) Glicerol Demetilado (Loira). .....	54
Figura 3.7 - Curva de titulometria com os principais pontos.....	61
Figura 4.1 - Aquecimento do glicerol e adição de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	63
Figura 4.2 - Filtragem do Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	64
Figura 4.3 - Filtros utilizados para retenção do Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	64
Figura 4.4 - Equipamento (BUCHI Switzerland) para retirada do metanol do glicerol.....	64
Figura 4.5 - Metanol retirado da amostra.....	65
Figura 4.6 - Glicerol neutralizado com duas fases, glicerol mais puro na parte inferior e óleos mais densos na parte superior. ....	65
Figura 4.7 - Recipientes com amostras de glicerina no equipamento aquecendo até a fundição .....	66
Figura 4.8 - Equipamento (Velp Scientifica). ....	66
Figura 4.9 - Forno para calcinação.....	67
Figura 4.10 - Amostras para titulação. ....	69
Figura 4.11 - Equipamento de titulação. (Metrohm).....	69
Figura 4.12 - Equipamento (Leco – TRU Spec-Micro) para análise elementar. ....	71
Figura 4.13 - Recipiente para amostra, a esquerda de platina e a direita de quartzo. ....	72
Figura 4.14 - Equipamento (Q500) para análise TGA.....	72
Figura 4.15 - Equipamento (Thermo Scientif) utilizado para análise IR-ATR.....	73
Figura 5.1 - Influência da eficiência da combustão pela relação AC.....	82
Figura 5.2 - Influência da relação AC com as emissões de NO <sub>x</sub> e CO.....	83
Figura 5.3 - Variação da Entalpia de formação com a temperatura.....	85

Figura 6.1 - Lavadores. ....	106
Figura 6.2 - Secadores. ....	106
Figura 6.3 - Reator. ....	107
Figura 6.4 - Caldeira. ....	107
Figura 6.5 - Tanques de armazenamento. ....	107
Figura 6.6 - Matérias primas utilizadas para a produção do biodiesel e o glicerol bruto como resíduo. ....	109
Figura 6.7 - Transterificação em duas etapas. ....	113
Figura 6.8 - Desenho esquemático do reator. ....	115
Figura 7.1 - Glicerol bruto empregada no estudo. ....	126
Figura 7.2 - Resultado da neutralização do glicerol bruto. ....	127
Figura 7.3 - Amostras após a titulação. ....	128
Figura 7.4 - PCI dos combustíveis. ....	130
Figura 7.5 - Resultado do TGA do glicerol bruto. ....	131
Figura 7.6 - Resultado do TGA do glicerol neutralizado. ....	132
Figura 7.7 - Resultado do TGA da glicerina pura. ....	133
Figura 7.8 - Comparação do TGA do glicerol bruto e do glicerol neutralizado. ....	134
Figura 7.9 - Comparação do TGA para os três tipos de glicéris analisados ....	135
Figura 7.10 - Espectro de transmitância gerado pelo IR do glicerol bruto ....	136
Figura 7.11 - Espectro de absorção gerado no IR do glicerol bruto ....	136
Figura 7.12 - Espectro de absorção gerado no IR do glicerol neutralizado. ....	137
Figura 7.13 - Espectro de absorção gerado no IR do glicerina pura. ....	137
Figura 7.14 - Comparação dos espectros de absorção dos glicéris. ....	138

Figura 7.15 - Comparação dos espectros de absorção dos glicéris na mesma escala. ....	138
Figura 7.16 - Curva da Viscosidade Vs a taxa de cisalhamento para o glicerol bruto.....	141
Figura 7.17 - Curva da Viscosidade Vs a taxa de cisalhamento para o glicerina pura .....	141
Figura 7.18 - Curva de Fluxo do glicerol bruto .....	142
Figura 7.19 - Curva de Fluxo para a glicerina pura .....	142
Figura 7.20 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	153
Figura 7.21 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	153
Figura 7.22 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	153
Figura 7.23 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	153
Figura 7.24 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	154
Figura 7.25 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	154
Figura 7.26 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	155
Figura 7.27 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	155
Figura 7.28 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	155
Figura 7.29 - Relação do PCI com a $T_{ad}$ .....	155
Figura 7.30 - Relação entre o PCI e $T_{ad}$ para todos os combustíveis para reação estequiométrica.....	164
Figura 7.31 - Relação entre o PCI e $T_{ad}$ para todos os combustíveis para reação de 20% de excesso de ar.....	164
Figura 7.32 - Relação entre o PCI e $T_{ad}$ para todos os combustíveis para reação de 30% de excesso de ar.....	164
Figura 7.33 - Relação entre o PCI e $T_{ad}$ para todos os combustíveis para 50% de excesso de ar.....	164

Figura 7.34 - Relação entre o PCI e $T_{ad}$ para os gliceróis para reação de 100% de excesso de ar. ....	165
Figura 7.35 - Relação entre $\bar{h}_f^o$ e o PCI para os gliceróis para todas reações. ....	165
Figura.7.36 - Resultado da Vazão mássica e Potência Térmica do glicerol em relação a eficiência da caldeira para o glicerol bruto reportado por Maturana (2011). ....	168
Figura 7.37 - Resultado da Vazão Mássica e Potência Térmica do glicerol em relação a eficiência da caldeira para o glicerol bruto (SP-BIO) .....	168

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas do Biodiesel a partir do óleo de soja .....	22
Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas do glicerol .....	39
Tabela 3.2 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol .....	44
Tabela 3.3 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol .....	44
Tabela 3.4 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol .....	45
Tabela 3.5 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol .....	46
Tabela 3.6 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol. ....	46
Tabela 3.7 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol .....	47
Tabela 4.1 - Massa das amostras para a titulação. ....	68
Tabela 5.1 - Concentrações dos elementos em cada tipo de glicerina. ....	93
Tabela 5.2 - Coeficientes para o cálculo do calor específico. ....	97
Tabela 5.3 - Valores das porcentagens em massa de cada componente e sua massa molecular. .....	101
Tabela 5.4 - Valores utilizados para o cálculo da taxa de emissão de CO <sub>2</sub> .....	103
Tabela 5.5 - Valores utilizados para o cálculo da taxa de emissão do SO <sub>2</sub> .....	104
Tabela 6.1 - Composição do óleo de soja. ....	116
Tabela 6.2 - Composição do óleo de fritura. ....	117
Tabela 6.3 - Composição química do biodiesel. ....	117
Tabela 6.4 - Propriedades utilizadas para o balanço de massa no reator. ....	121
Tabela 6.5 - Valores de PCI da glicerol utilizados para o cálculo do consumo de vapor. ....	124
Tabela 7.1 - Resultados de pH da titulação para as três amostras. ....	127
Tabela 7.2 - Resultados da % em massa para o Catalisador (NaOH) e para o sabão. ....	128
Tabela 7.3 - Resultados da análise elementar e do PCS. ....	130
Tabela 7.4 - Resultados do TGA de cada tipo de glicerol .....	135
Tabela 7.5 - Resultado dos grupos funcionais presentes em tipo de glicerol. ....	140

Tabela 7.6 - Resultado da viscosidade dinâmica para o glicerol bruto e glicerina pura. ....	143
Tabela 7.7 - Resultados da Viscosidade Cinemática. ....	143
Tabela 7.8 - Resumo dos resultados da análise físico-química do glicerol (SP-BIO) e a glicerina Pura. ....	144
Tabela 7.9 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão para o glicerol bruto reportado por Maturana (2011). ....	145
Tabela 7.10 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão para a glicerina pura. ....	145
Tabela 7.11 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão para a glicerina USP reportado por Bohon, (2011). ....	146
Tabela 7.12 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol demetilado reportado por Maturana (2011). ....	146
Tabela 7.13 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol bruto reportado por Patzer (2007). ....	146
Tabela 7.14 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol bruto da SP-BIO. ....	147
Tabela 7.15 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol neutralizado da SP-BIO. ....	147
Tabela 7.16 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão de 25% de glicerina pura com 75% de etanol. ....	147
Tabela 7.17 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão de 50% de glicerina pura com 50% de etanol. ....	148
Tabela 7.18 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão de 75% de glicerina pura com 25% de etanol. ....	148
Tabela 7.19 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do etanol. ....	148
Tabela 7.20 - Relação ar combustíveis para os tipos de glicéris estudados. ....	149
Tabela 7.21 - Relação ar Combustível para a glicerina pura e as misturas. ....	150
Tabela 7.22 - Resultados do PCI e do PCS calculados para os glicéris. ....	151
Tabela 7.23 - Resultados do PCI para as misturas glicerina pura com etanol. ....	152
Tabela 7.24 - Resultados da entalpia de formação do glicerol bruto. ....	157
Tabela 7.25 - Resultados da entalpia de formação do glicerol demetilado. ....	157
Tabela 7.26 - Resultados da entalpia de formação do glicerol bruto. ....	158

Tabela 7.27 - Resultados da entalpia de formação do glicerina USP. ....	158
Tabela 7.28 - Resultados da entalpia de formação da glicerina pura. ....	158
Tabela 7.29 - Resultados da entalpia de formação do glicerol bruto (SP-BIO). ....	159
Tabela 7.30 - Resultados da entalpia de formação para o glicerol neutralizado (SP-BIO) ..	159
Tabela 7.31 - Resultados $T_{ad}$ para o PCI da literatura e o calculado dos glicéris. ....	161
Tabela 7.32 - Resultados da $\bar{h}_f^o$ variando o PCI e a quantidade de excesso de ar. ....	162
Tabela 7.33 - Resultados dos erros relativos da $T_{ad}$ e $\bar{h}_f^o$ . ....	162
Tabela 7.34 - Resultados $T_{ad}$ do PCI calculado para as misturas de glicerina pura com etanol. .....	163
Tabela 7.35 - Resultados das taxas de emissões de $CO_2$ e $SO_2$ .....	166
Tabela 7.36 - Resultados das propriedades para as matérias primas e biodiesel. ....	167
Tabela 7.37 - Resultados da demanda térmica no reator. ....	167

# LISTA DE SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo.

Aprobio - Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil.

Abiove - Associação Brasileira das Indústrias de óleos vegetais.

CO - Monóxido de Carbono.

CFD - Computational Fluid Dynamics.

DTA - Análise Térmica Diferencial.

FTIR - Espectrômetro com Transformada de Fourier.

FAME - Etfílicos de ácidos graxos

GEE - Gases de Efeito Estufa.

HCT - Hidrocarbonetos Totais.

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

IR - Infravermelho.

IR - ATR - Infravermelho - Acessório de Refletância Total Atenuada

MONG - Matéria Orgânica não Glicerol.

MP - Materiais Particulados.

MDIC - Ministério do Desenvolvimento Indústrias e Comércio Exterior

NIR - Espectroscopia no Infravermelho Próximo.

USP<sup>o</sup> - *U S Pharmacopeia* (Glicerina refinada).

PCS - Poder Calorífico Superior.

PCI - Poder Calorífico Inferior.

TGA - Análise Termogravimétrica.

TG - Termogravimetria.

SO<sub>x</sub> - Óxidos de Enxofre.

SCM - Método Super Crítico.

VC - Volume de Controle.

# LISTA DE SÍMBOLOS

AC - Razão ar combustível [kg ar/kg comb]

$c_p$  - Calor Específico [kJ/kg °C]

$\bar{c}_p$  - Calor Específico [kJ/mol K]

$\nu$  - Viscosidade cinemática [m<sup>2</sup>/s],

$\mu$  - Viscosidade dinâmica [Pa s],

$\bar{X}$  - Desvio

$\bar{h}_f^0$  - Entalpia de formação, [kJ/mol]

$\bar{h}_c$  - Entalpia de Combustão [kJ/kmol]

$\Delta \bar{h} = \bar{h}_T - \bar{h}_{T_0}$  - Variação de entalpia, [kJ/kmol]

$\bar{h}_T$  - Entalpia à temperatura T, [kJ/kmol]

$\bar{h}_{T_0}$  - Entalpia à temperatura de referência (25°C), [kJ/kmol]

$\alpha$  - porcentagem de excesso de ar

$T_{ad}$  - Temperatura Adiabática de Chama, [K]

$\tau$  - Tensão de superficial, [Pa]

$\dot{\gamma}$  - Taxa de cisalhamento, [1/cm]

$\phi$  - Razão de Equivalência

M - Massa Molecular, [kJ/kmol]

$\overline{MM}$  - Massa Molecular Média do combustível, [kg/kmol]

$\rho$  - Massa específica, [kg/m<sup>3</sup>]

n - Números de mols, [mols]

$P_{CO_2}$  - Taxa de emissão do CO<sub>2</sub>, [g CO<sub>2</sub>/ kJ]

$P_{SO_2}$  - Taxa de emissão de SO<sub>2</sub>, [g/GJ];

$PCI_{comb}$  - PCI do combustível, [kJ/kg];

$\dot{m}_{comb}$  - Vazão em massa do combustível, [kg/s];

# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	1
AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	vi
LISTA DE SIGLAS .....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xi
SUMÁRIO .....	xiii
Capítulo 1.....	17
INTRODUÇÃO .....	17
1.1 OBJETIVOS .....	19
1.2 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	20
Capítulo 2.....	21
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1 BIODIESEL.....	21
2.2 CATALISADORES .....	33
Capítulo 3.....	37
GLICEROL - ASPECTOS GERAIS .....	37
3.1 CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS .....	37
3.2 COMBUSTÃO DO GLICEROL.....	52
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL.....	59
3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA (IR-ATR) .....	59
3.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	59
3.3.3 ANÁLISE ELEMENTAR .....	60

3.3.4 TITULAÇÃO .....	61
Capítulo 4 .....	62
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO GLICEROL .....	62
4.1 METODOLOGIA .....	63
4.1.1 ELIMINAÇÃO DOS SAIS (NEUTRALIZAÇÃO) .....	63
4.1.2 CALCINAÇÃO DAS CINZAS .....	65
4.1.3 QUANTIDADE DE METANOL .....	68
4.1.4 TITULAÇÃO .....	68
4.1.5 ANÁLISE ELEMENTAR .....	70
4.1.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	71
4.1.7 ANÁLISE INFRAVERMELHO (IR-ATR) .....	73
4.1.8 PODER CALORÍFICO .....	74
4.1.9 VISCOSIDADE DINÂMICA .....	75
4.10 TENSÃO SUPERFICIAL .....	76
Capítulo 5 .....	77
TERMODINÂMICA DA COMBUSTÃO DO GLICEROL .....	77
5.1 COMBUSTÍVEL .....	77
5.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA COMBUSTÃO .....	78
5.2.1 RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL (AC) .....	80
5.2.2 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA .....	83
5.2.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO ( $\bar{h}_f^o$ ) E ENTALPIA DE COMBUSTÃO ( $\bar{h}_c$ ) .....	84
5.2.4 PODER CALORÍFICO .....	86
5.3 EMISSÕES DA QUEIMA DO GLICEROL .....	86
5.3.1 POLUENTES ATMOSFÉRICOS .....	86
5.3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS POLUENTES .....	88
5.3.2.1 MONÓXIDO E DIÓXIDO DE CARBONO (CO), (CO <sub>2</sub> ) .....	88
5.3.2.2 ÓXIDOS DE ENXOFRE (SO <sub>x</sub> ) .....	90

5.4 METOLOGIA .....	91
5.4.1 REAÇÕES DE COMBUSTÃO .....	91
5.4.2 TEMPERATURA DE CHAMA ADIBÁTICA, ( $T_{ad}$ ) .....	96
5.4.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO ( $\bar{h}_f^\circ$ ) .....	98
5.4.4 PODER CALORÍFICO .....	99
5.4.5 EMISSÕES .....	100
5.4.5.1 FORMAÇÃO DE $CO_2$ .....	100
5.4.5.2 FORMAÇÃO DE $SO_2$ .....	103
Capítulo 6 .....	105
APROVEITAMENTO ENERGÉTICO EM UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL - ESTUDO DE CASO .....	105
6.1 VISITA TÉCNICA .....	105
6.2 PRINCIPAIS CONCEITOS PARA ANÁLISE ENERGÉTICA EM UMA PLANTA DE BIODIESEL .....	109
6.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO .....	112
6.4 METODOLOGIA .....	114
6.4.1 COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO BIODIESEL .....	116
6.4.2 CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO .....	119
6.4.3 CÁLCULO DA DEMANDA TÉRMICA NO REATOR .....	120
6.4.3.1 CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA E ENERGIA .....	121
6.4.4 CÁLCULOS DO CONSUMO DE VAPOR NA CALDEIRA E A POTÊNCIA TÉRMICA DO GLICEROL .....	124
Capítulo 7 .....	126
RESULTADOS .....	126
7.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS .....	126
7.1.1 TGA .....	131
7.1.2 IR - ATR .....	136
7.1.3 VISCOSIDADE DINÂMICA .....	141

7.2 TERMODINÂMICA DA COMBUSTÃO DO GLICEROL.....	144
7.2.1 REAÇÕES DE COMBUSTÃO .....	144
7.2.1 RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL (AC).....	149
7.2.2 PODER CALORÍFICO.....	150
7.2.3 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA E ENTALPIA DE FORMAÇÃO ( $T_{ad}$ , $\bar{h}_f^o$ ).....	152
7.3 TAXAS DE EMISSÕES.....	166
7.4 CONSUMO ENERGÉTICO DA SP-BIO .....	167
Capítulo 8.....	170
CONCLUSÕES .....	170
REFERÊNCIAS.....	174

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

A partir do século XX, o conceito de desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades das gerações atuais, sem comprometer as necessidades das gerações futuras isto segundo a Comissão Mundial do Meio Ambiente e Desenvolvimento em 1978. Este desenvolvimento requer métodos e ferramentas para quantificar e comparar os impactos ambientais de bens e serviços para a sociedade.

Utilizar um biocombustível que é biodegradável e ambientalmente correto (exemplo: biodiesel), com propriedades similares ao diesel convencional, mas com um perfil de emissões de gases de efeito estufa muito baixo, vem sendo uma boa opção para a substituição dos combustíveis fósseis.

A produção do biodiesel é tradicionalmente obtida a partir da reação de transesterificação em meio ácido, básico, enzimático ou por craqueamento térmico, mas atualmente o processo de transesterificação de triglicerídeos com um álcool na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos é o mais utilizado e gera um subproduto conhecido como glicerol.

Segundo Pires (1998) o desenvolvimento sustentável tem origem na conscientização de que os recursos naturais não são infinitos e que o futuro do desenvolvimento é limitado pelas fragilidades ecológicas. Os biocombustíveis são substâncias líquidas ou gasosas derivados de produtos orgânicos naturais como vegetais ou animal não fóssil, que podem ser utilizados como alternativa dos combustíveis derivados do petróleo.

Um dos biocombustíveis, mais utilizado é o biodiesel, um produto com a patente Brasileira (PARENTE, 2003), que se apresenta como o mais viável na substituição do óleo diesel fóssil, seja produzido pela rota metálica ou etílica, pois não há a necessidade de mudanças no projeto dos motores que utilizam óleo diesel. Por outro lado utilização do biodiesel reduz os

gases de efeito estufa (GEE) e pode ser considerado como um recurso de reserva energética do país.

No Brasil o biodiesel ganhou destaque a partir da lei N° 11.097 de 13 de Janeiro de 2005, o qual introduziu o biodiesel na matriz energética do país.

No contexto mundial, a busca por tecnologias de fonte de energia renovável é enorme, por isso a produção do biodiesel vem crescendo cada ano e conseqüentemente o glicerol. Com uma grande quantidade de glicerol no mercado houve uma redução significativa no seu preço e sendo estocado pelos produtores, por isso o interesse em utilizá-lo como fonte energética (combustão).

Em 2010 a produção de biodiesel no Brasil atingiu 5.255 milhões de m<sup>3</sup> equivalente a 525 mil m<sup>3</sup> de glicerol. Isso corresponde a 100 mil toneladas de glicerol bruto que sobra. Um estudo previa que em 2013 quando a mistura de biodiesel se eleve de 4 a 5% no óleo diesel, sejam produzidas 250 mil toneladas de glicerol bruto. Em 2012 a produção no Brasil de biodiesel foi de 6.853 milhões de m<sup>3</sup>. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (2013), a produção de biodiesel até o mês de setembro de 2013 foi de 7.532 milhões de m<sup>3</sup>, ou seja, se teria uma produção de glicerol de 753 mil m<sup>3</sup>.

Com o avanço do Programa Nacional do Biodiesel em 2012, o glicerol atingiu cerca de 260 mil toneladas apenas como subproduto do biodiesel, volume quase oito vezes superior à demanda estimada em cerca de 40 mil toneladas (VASCONCELOS, 2012). Os setores industriais tradicionais que utilizam o glicerol refinado são: farmacêuticos, cosméticos, alimentícios, automobilístico (aditivo), têxtil, petroquímica, medicina (VASCONCELOS, 2012) (QUÍSPE, 2013).

Segundo a BIODIESELBR (2013), um exemplo da elevada produção do biodiesel e glicerol nos últimos anos é o declínio nos preços deste, que em 1995 o preço era 2,38 R\$/kg e em 2003 1,32 R\$/kg e o preço em 2010 do glicerol bruto nos USA era muito baixo (R\$ 0,04-0,11/kg) que muitos produtores de biodiesel estão armazenaram o glicerol enquanto esperavam por melhores mercados. Em 2011 o preço do glicerol bruto foi de aproximadamente 50 US\$/ton. e do glicerol refinado de 750 US\$/ton. (QUÍSPE, 2013). Em 2013 o preço do biodiesel foi de

1,94 R\$/litro até o mês de agosto, uma queda de 22% em relação com o mesmo período de 2012 (ANP, 2013).

A proposta deste trabalho é utilizar o glicerol bruto e/ou refinado, como uma opção de combustível alternativo para ser queimado localmente, substituindo parcialmente ou totalmente os combustíveis fósseis queimados em uma caldeira. Como consequência o melhorando a economia da produção de biodiesel da própria planta, otimizando energeticamente do processo de produção, assim como reduzir os impactos deste passivo ambiental (glicerol).

Vantagens do uso do glicerol como fonte energética são, a substituição dos combustíveis fósseis; diminuição das emissões dos gases do efeito estufa (GEE); o aumento do rendimento global da planta mediante o uso do glicerol e o preço baixo do glicerol. Por outro lado as desvantagens na queima do glicerol são: a geração de sais minerais, geração da acroelina, problemas de viscosidade, etc. Entre outras que serão abordadas e discutidas ao longo do presente trabalho.

## **1.1 OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo a caracterização termoquímica do glicerol bruto e o aproveitamento energético em uma planta de médio porte de biodiesel (estudo de caso).

Os principais objetivos deste trabalho são resumidos em:

- Calcular o consumo energético de uma planta de Biodiesel e o estudo do glicerol como alternativa energética da própria planta (Estudo de caso);
- Estudar a combustão de vários tipos de gliceróis e misturas de glicerina com etanol;
- Estudar o perfil de emissões da queima dos combustíveis estudados na dissertação.

## 1.2 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Este trabalho de dissertação de mestrado foi dividido da seguinte maneira:

No capítulo 2 se apresenta uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel e método de obtenção deste e do glicerol como subproduto, o mercado nacional e internacional deste biocombustível.

No capítulo 3 são abordados aspectos mais amplos sobre o glicerol, tais como, definições e variações de cada tipo de glicerol, processo de fabricação, o cenário no mercado nacional e mundial, combustão deste biocombustível. Também será abordada caracterização físico-química do glicerol bruto que será usado nos cálculos energéticos do Capítulo 6 (estudo de caso).

No capítulo 4 é apresentado o procedimento experimental da análise físico-químicas do glicerol bruto coletado na planta de biodiesel, SP-BIO, como um estudo de caso.

No capítulo 5 é realizada uma revisão da literatura sobre a termodinâmica da combustão e emissões, fundamentos teóricos mais importantes e a metodologia aplicada neste trabalho para os cálculos das propriedades termoquímicas, tais como temperatura adiabática de chama, entalpia de formação, relação ar combustível, e poder calorífico superior e inferior. Também as taxas de emissões realizadas neste trabalho, as quais são as taxas de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

No capítulo 6 é realizado o estudo do glicerol como aproveitamento energético na planta da SP-BIO (estudo de caso), o estudo se concentra no reator de transterificação para o cálculo dos fluxos de massa de cada substância e na caldeira onde será queimado o glicerol.

No capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos com a caracterização do glicerol bruto, da combustão dos tipos de combustíveis abordados no estudo, das taxas de emissões destes, viabilidade da queima do glicerol na planta de biodiesel.

Finalmente no capítulo 8 são apresentadas as principais conclusões e propostas para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o glicerol estudado nesta dissertação é um subproduto da reação de transterificação para obtenção do biodiesel, neste capítulo são discutidos os principais conceitos do processo produtivo deste, reação química, vantagens e desvantagens de sua utilização.

### 2.1 BIODIESEL

Na literatura encontram-se várias definições para o biodiesel, a da ASTM denomina o biodiesel como um combustível composto de mono-alquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100. O biodiesel é tipicamente produzido através de triglicerídeos com um álcool como o metanol ou etanol, na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo.

Segundo Agarwal, (2007), o termo biodiesel se refere aos “ésteres metílicos ou etílicos obtidos por transesterificação de óleos vegetais e/ou de gorduras de animais que podem ser utilizados puros ou misturados em qualquer proporção com o diesel convencional”

A composição típica do biodiesel é 77% carbono, 12% hidrogênio, e 11% oxigênio, mas isto depende da matéria prima com que este é produzido (CORONADO, 2010). Algumas propriedades do biodiesel estão apresentadas na Tabela 2.1.

O biodiesel é gerado a partir de vários processos, neste trabalho o biodiesel utilizado será aquele obtido unicamente via processo de transesterificação, seja com rota etílica ou metílica.

A transterificação é uma reação entre um triglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ácidos graxos e glicerol (WRIGHT, 2003). Esta reação é constituída de reações consecutivas e reversíveis, onde o triglicerídeo é convertido por etapas em diglicerídeos, monoglicerídeo e glicerídeo (FREEDMAN, 1986). Os óleos de origem animal e

vegetal são fontes de triglicerídeos constituídos de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos. Esta reação está representada na Figura 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas do Biodiesel a partir do óleo de soja (CORONADO, 2010).

Propriedades	Valor	Unidade
<b>Viscosidade Cinemática (37,8°C)</b>	4,5	[mm <sup>2</sup> /s]
<b>Número de Cetano</b>	45	--
<b>PCI</b>	33,5	[MJ/kg]
<b>Ponto de Cristalização</b>	1	[°C]
<b>Ponto de Fluidez</b>	-7	[°C]
<b>Ponto de Fulgor</b>	178	[°C]
<b>Massa Específica</b>	0,885	[g/ml]
<b>Resíduos de carvão</b>	1,74	[wt%]

A molécula de óleo vegetal é formada por três ésteres, unidos por uma molécula de glicerina, fazendo dela uma molécula de triglicerídeo. Transesterificação significa separar a glicerina do óleo vegetal. Quase 20% da molécula de óleo vegetal é formado por glicerol, tornando o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, o glicerol é removido do óleo vegetal, deixando-o mais fino e reduzindo, assim, a sua viscosidade (B.H.U.G, 2008). As reações químicas da transesterificação são mostradas na Figura 2.2.

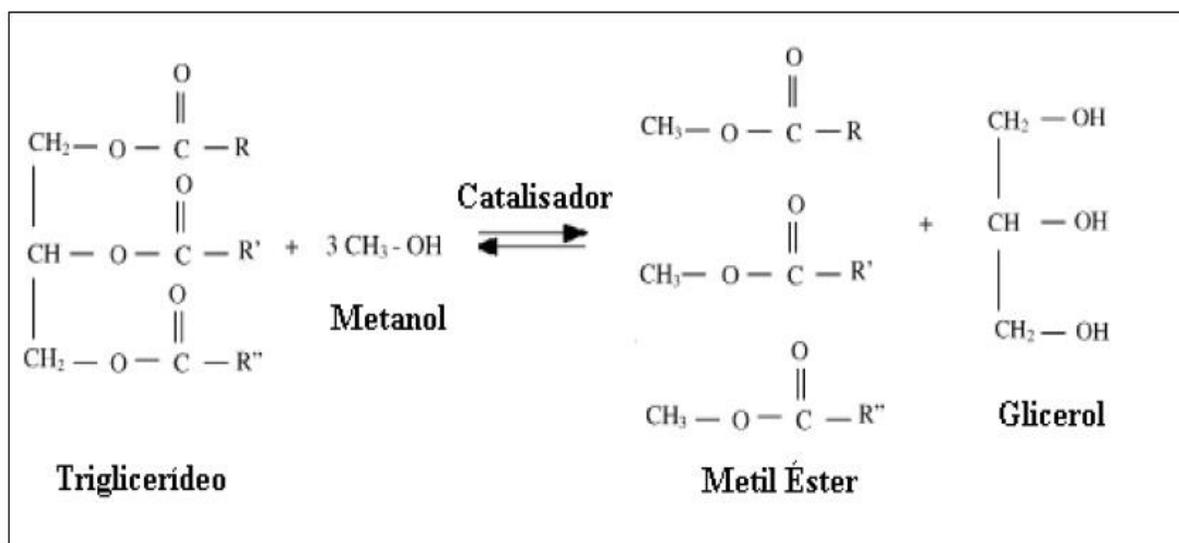


Figura 2.1 - Representação da reação de transesterificação.

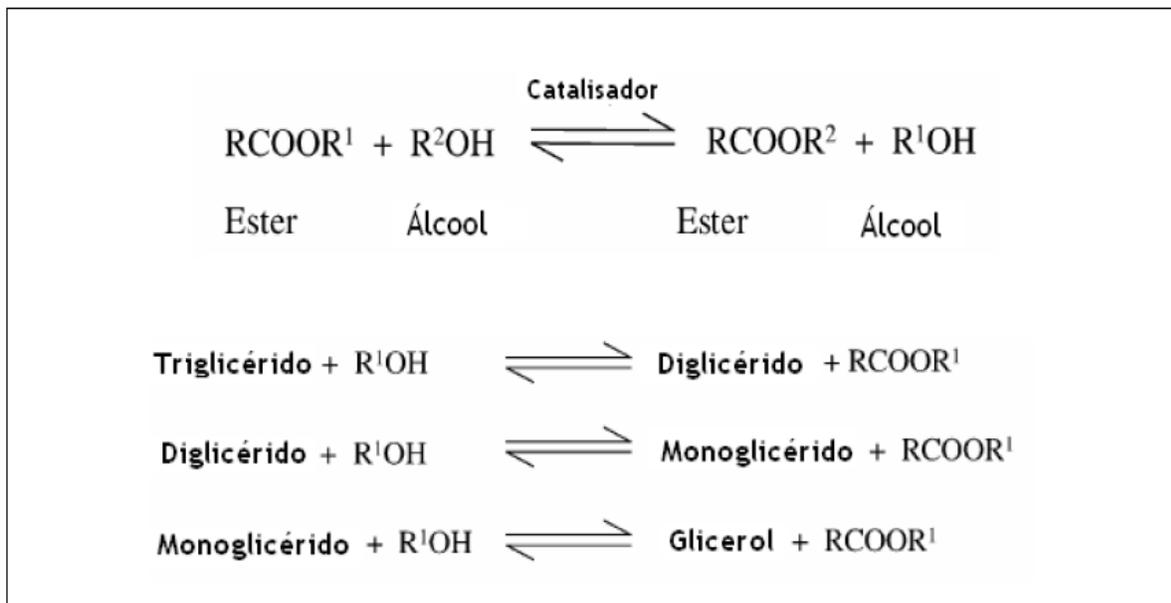


Figura 2.2 - Equações transesterificação de triglicerídeos (MEHER *et al.*, 2006)

Esta reação transforma o óleo de origem animal ou vegetal em biodiesel reduzindo o Massa molecular médio, aumentando a volatilidade e principalmente diminuindo a viscosidade (COSTA, 2009).

Durante o processo da transesterificação, a glicerina é substituída pelo álcool, que pode ser metanol ou etanol. O metanol é frequentemente usado e, tanto no aspecto físico como químico, totalmente justificado, devido à sua cadeia curta e polar (Figura 2.3). Ultimamente, tem-se preferência ao etanol, por ser menos agressivo que o metanol, assim como por sua natureza renovável, mas este processo ainda se encontra em fase de pesquisa e desenvolvimento (CORONADO, 2010).

Na produção do biodiesel o glicerol é o principal subproduto. Em uma planta geralmente 85% do triglicérido gera o biodiesel e 10% deste óleo gera o glicerol, o restante sendo o catalisador não reagido e o álcool reagente em excesso na transesterificação (MATURANA, 2011).

Os parâmetros mais significativos na qualidade do biodiesel são: remoção do glicerol, catalisador, álcool e ácidos graxos (COSTA, 2009).

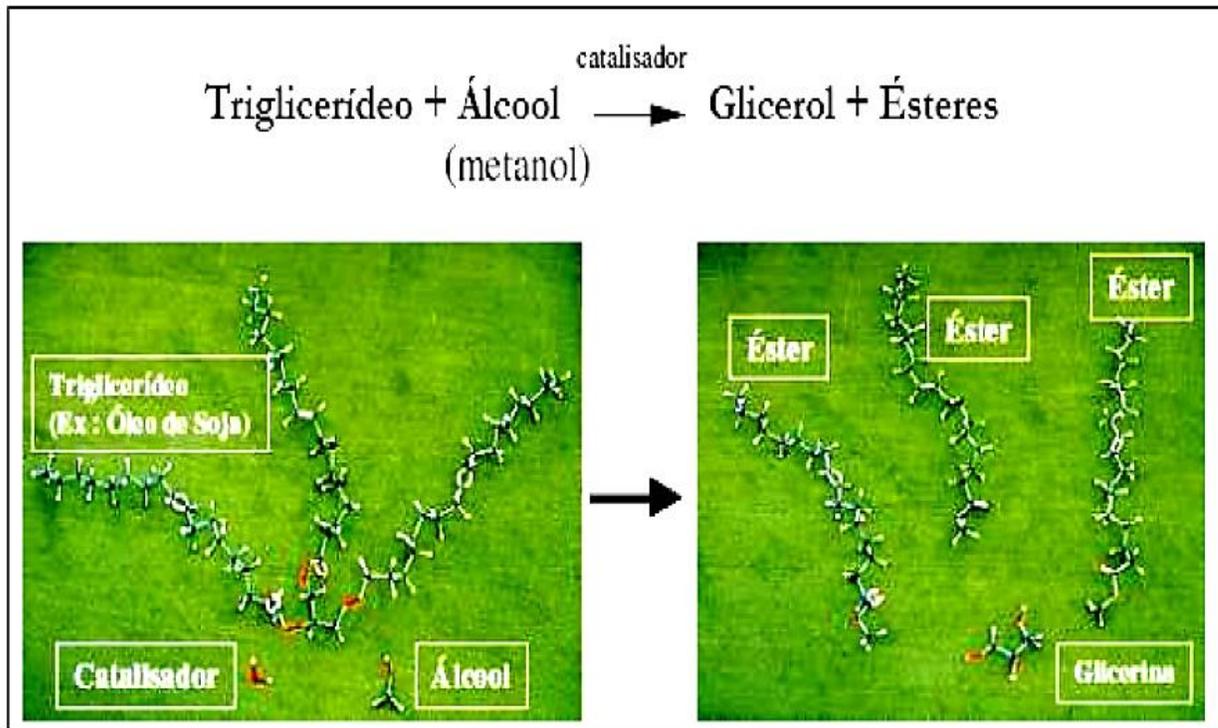


Figura 2.3 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol (LIMA,2005).

Na Figura 2.4 pode-se observar a cadeia produtiva de uma planta de biodiesel.

O produto do processo de transesterificação é uma massa líquida de duas fases. A fase superior é constituída de ésteres metílicos ou etílicos. O glicerol, com maior densidade deposita-se no fundo levando junto resíduos do catalisador, álcool, água, sais e impurezas, isto pode ser observado na Figura 2.5. Esta glicerina é nomeada de glicerol bruto devido à quantidade de impurezas e resíduos presentes (CASTELLÓ, 2009).

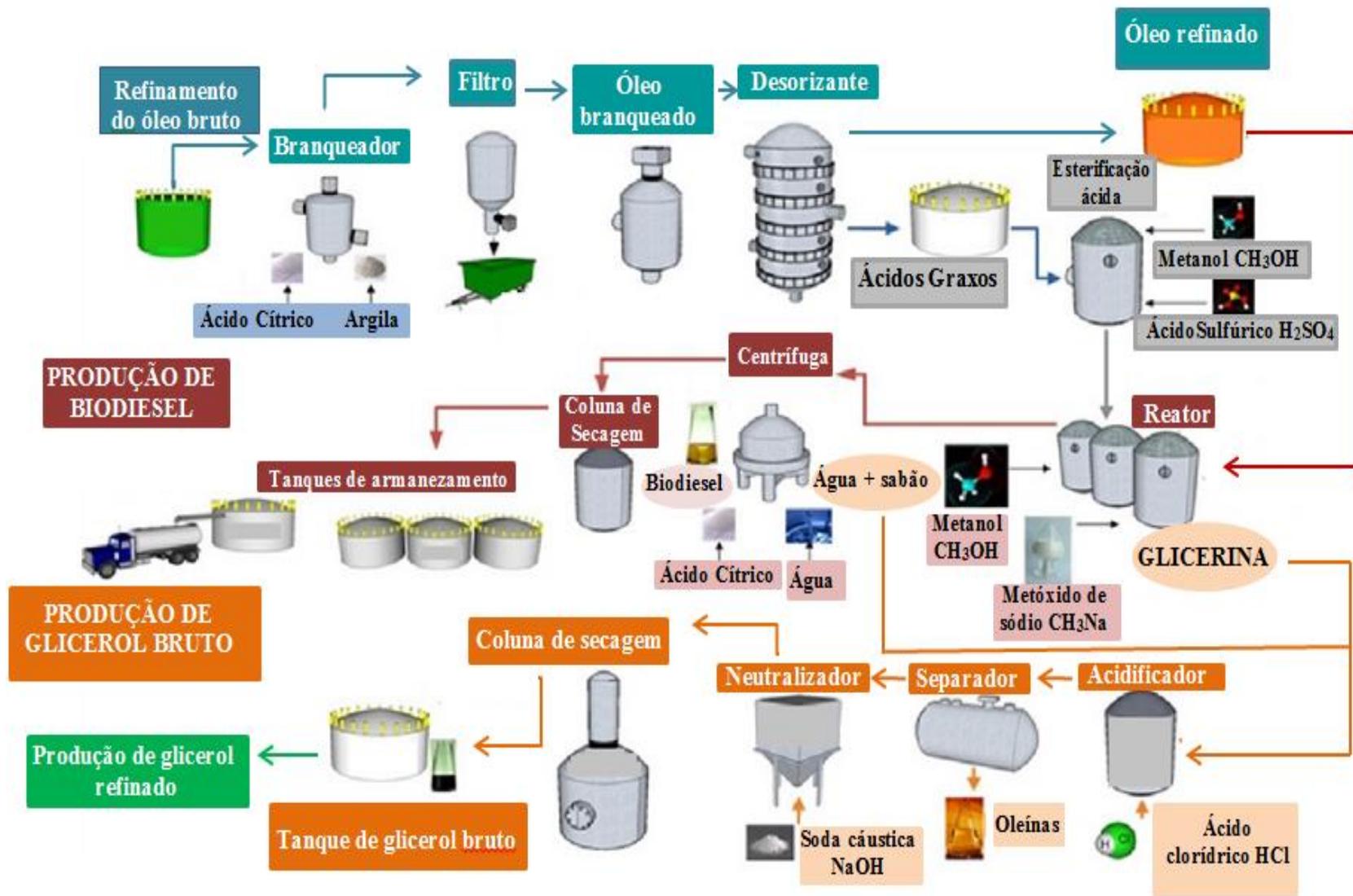


Figura 2.4 - Desenho esquemático de uma planta de biodiesel (GRUPO MANUELITA, 2013).

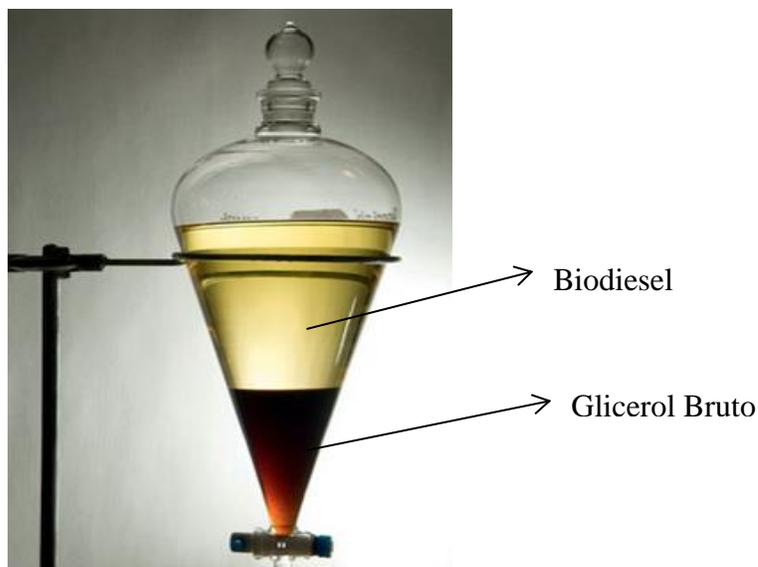


Figura 2.5 - Produtos da reação de transesterificação em decantação (VASCONCELOS, 2012).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), o Brasil produziu 245,8 milhões de litros de biodiesel em agosto de 2013, 3,4% menos que o observado em agosto de 2012. Em relação a julho de 2012, período em que foram produzidos 257,2 milhões de litros, houve uma queda de 4,4%. A principal região produtora continua sendo a Centro-Oeste, com 42% do total fabricado, seguida da região Sul, com 36%, e do Nordeste, com 11% (Figura 2.6).

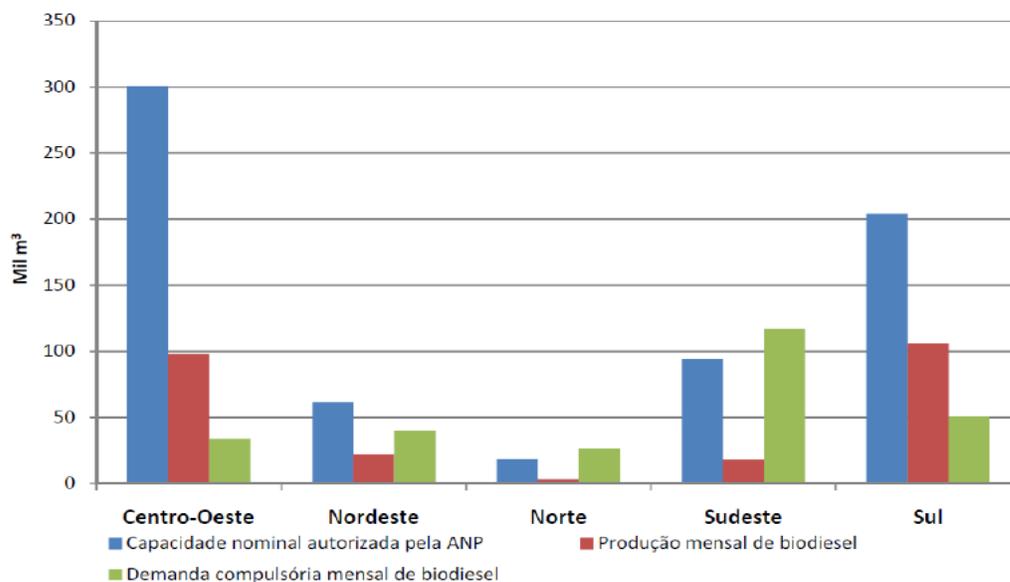


Figura 2.6 - Produção de biodiesel nas regiões do Brasil em agosto de 2013. (ANP, 2013)

A produção do Brasil mesmo tendo uma ligeira queda em determinados meses a produção anual vem aumentando ano a não como pode ser observado na Figura 2.7.

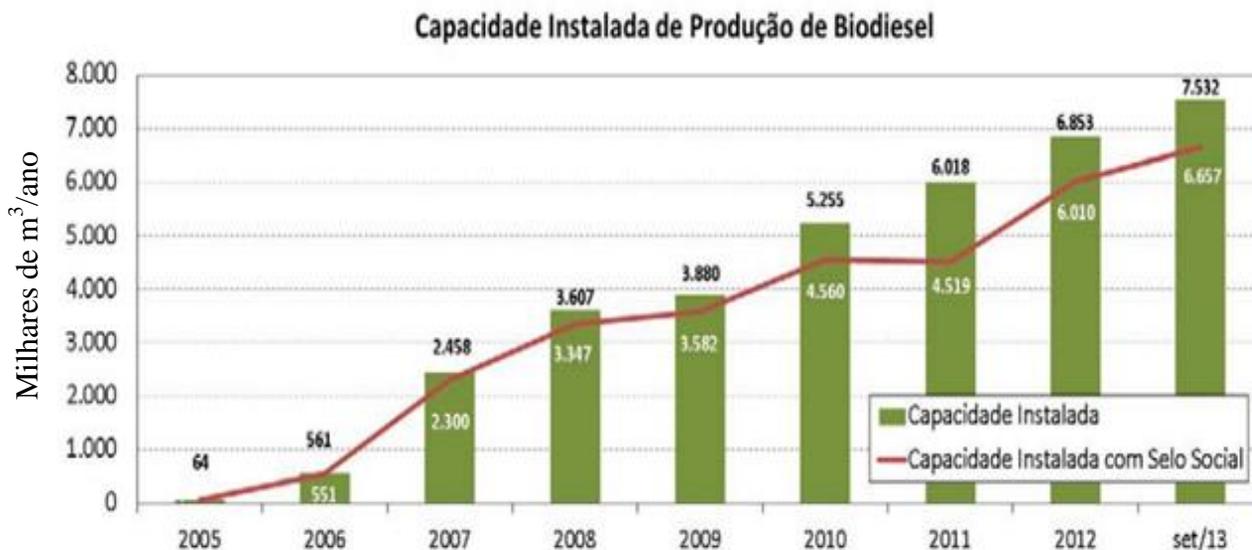


Figura 2.7 – Produção de Biodiesel nos últimos anos no Brasil (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2013).

Com o crescimento da produção do biodiesel no Brasil, o preço do biodiesel em 2013 caiu 12,7% em relação 2012 (ABIOVE, 2013).

O Brasil possui o maior potencial mundial para a produção de oleaginosas. Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condição de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2003).

No Brasil, a produção e comercialização do biodiesel possuem importantes vantagens devido a grande disponibilidade de matéria-prima que permite o crescimento contínuo das indústrias de óleos vegetais e etanol (OLIVEIRA *et al.* 2006; OISTI, 2007).

Na Figura 2.8 apresenta o mapa do Brasil com as matérias primas do biodiesel e a localização da sua produção



Figura 2.8 - Mapa do Brasil com a potencialidade de produção do biodiesel com diversas matérias primas. (ATLAS DO BIODIESEL, 2013).

Na Figura 2.9 pode-se observar que a soja possui o maior percentual das matérias primas que geram o biodiesel no Brasil. Por isso neste trabalho focou-se o estudo de uma planta de biodiesel oriundo de soja.

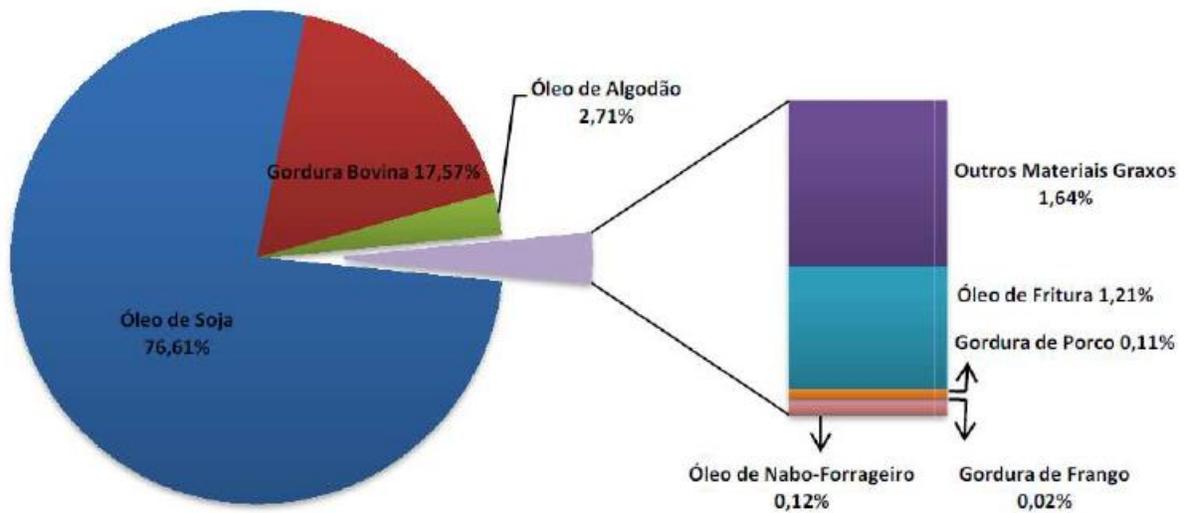


Figura 2.9 - Gráfico do percentual de matérias primas produzidas no Brasil (ANP, 2013).

O termo biodiesel engloba diferentes tipos de produtos que poderiam ser utilizados como combustíveis alternativos do diesel (CIRCE, 2005), por exemplo:

- Óleos vegetais;
- Óleos vegetais misturados com diesel convencional em proporções variáveis;
- Óleos vegetais misturados com solventes: microemulsões;
- Produtos resultantes da pirólise de óleos vegetais;
- Ésteres metílicos ou etílicos preparados a partir de óleos vegetais ou graxos animais;
- Ésteres metílicos ou etílicos preparados a partir de óleos vegetais ou graxos animais misturados com diesel convencional em proporções variáveis.

Um das características dos combustíveis derivados da biomassa é o elevado teor de oxigênio, que resulta em uma baixa produção material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT) e na ausência de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>). Um exemplo disso é a queima direta de sebo bovino em uma caldeira originalmente ao diesel (MATURANA, 2011).

O biodiesel é um combustível altamente capaz de substituir parcialmente ou totalmente o diesel, e uma grande vantagem é que os motores não precisam de grandes modificações e a emissão de gases é bem menor, como pode ser observado na Figura 2.10.

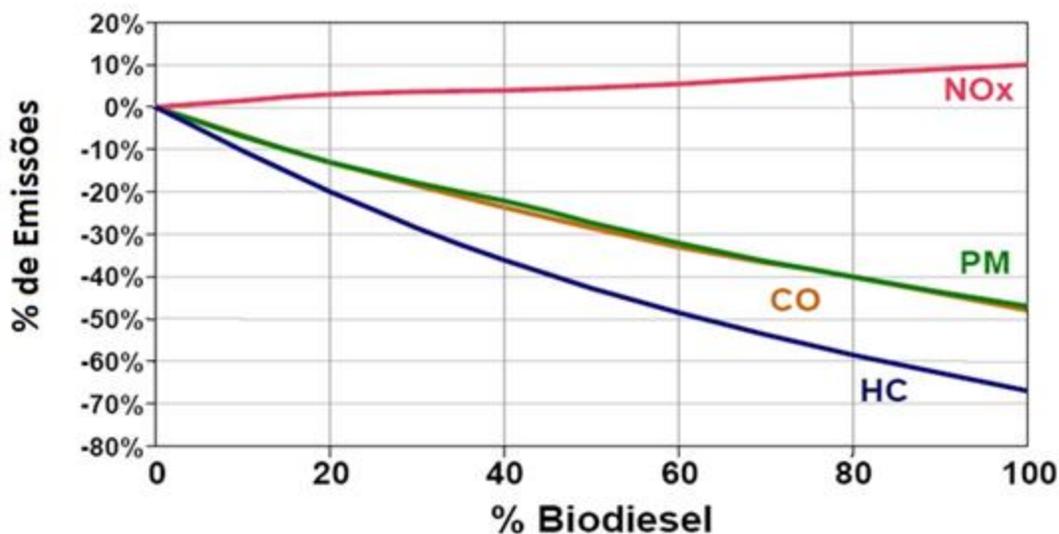


Figura 2.10 - Taxa de emissões de GEE em relação a porcentagem de biodiesel no combustível (EPA,2003).

Com a crescente preocupação ambiental a busca por combustíveis renováveis está cada vez maior, por isso a produção de biocombustíveis vem crescendo e especialmente do biodiesel pelas suas características já citadas, e conseqüentemente a do glicerol, assim o preço deste produto tem um declínio acentuado, vide Figura 2.11.

A Argentina, com 3,3 bilhões de litros, tornou-se em 2011 o maior produtor mundial de biodiesel, superando os Estados Unidos (3,1 bilhões de litros), o Brasil e a Alemanha (2,4 bilhões de litros), segundo informações da Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (Aprobio), entidade que detém entre 60% e 70% da capacidade instalada de biodiesel no país (VASCONCELOS, 2012). A produção mundial de biodiesel cresceu em 2013 6,3% em relação ao ano de 2012, segundo uma empresa de consultoria Alemã Oil World (BIODIESELBR, 2013).

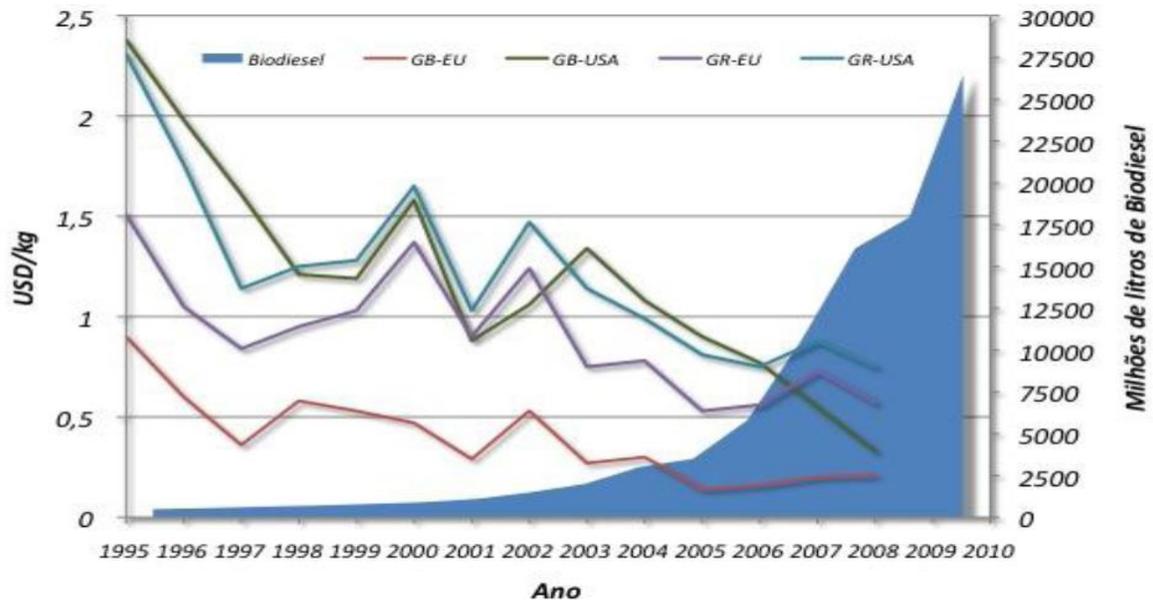


Figura 2.11 - Produção de biodiesel e glicerol bruto e glicerina refinada com o preço de cada (ENERS, 2010).

Algumas vantagens do biodiesel são:

- Biodiesel contém 11% em Massa de oxigênio. A presença do oxigênio na fórmula molecular do Biodiesel melhora o processo de combustão na câmara devido ao incremento da homogeneidade do oxigênio com o combustível durante a combustão (DEMIRBAS, 2007), o que contribui para obter uma combustão mais completa e com menos emissões de poluentes (SHEEHAN, 1998).
- Não possui enxofre além de ser praticamente isento de cloro, diminuindo assim o risco de envenenamento dos catalisadores oxidantes utilizados no escapamento dos veículos (BARNWAL, 2005).
- O Biodiesel é o único combustível alternativo renovável que pode se usar diretamente em qualquer motor diesel, sem a necessidade de realizar algum tipo de modificação no motor.
- É biodegradável (98% em 21 dias), degrada 4 vezes mais rápido que o diesel convencional, o seu conteúdo de oxigênio melhora o processo de biodegradação (DEMIRBAS, 2007), não é tóxico e tem um ponto de fulgor (*flash point*) de

aproximadamente 150 °C frente aos 64 °C do diesel convencional. Esta temperatura faz ao biodiesel como o mais seguro no manuseio e transporte (B.H.U.G, 2008).

- Como principal subproduto, se obtém a “glicerina”, a qual, uma vez purificada, tem diversas aplicações na indústria: cosmética, farmacêutica, uso em rações de animais, processos de fermentação, processos da fabricação de plásticos, obtenção de poliglicerídeos, etc. Na maioria dos casos, a venda deste subproduto, pode chegar a cobrir os custos operacionais de uma planta de produção de biodiesel (KNOTHE, 2006; CORONADO, 2010).

Algumas desvantagens sobre seu uso são:

- O maior custo de produção é o principal problema, pois alcança 2 ou 3 vezes superior ao diesel convencional. A matéria prima que é utilizada para sua elaboração (óleos vegetais) representa o maior obstáculo em termos econômicos, este valor representa perto de 80% do custo total de operação de uma planta de biodiesel. Este problema pode-se resolver com o uso de óleos vegetais residuais, eliminando os custos de produção do óleo vegetal virgem, alternativa seria eliminar os impostos ou favorecer economicamente as empresas produtoras de biodiesel (ZHANG *et al*, 2003, DEMIRBAS, 2007, CORONADO, 2010), ou até utilizar outros biocombustíveis (glicerol) para suprir a demanda energética na mesma planta de biodiesel.
- O seu poder dissolvente o faz incompatível com uma serie de plásticos e elementos derivados da borracha natural (B.H.U.G, 2008).
- O poder calorífico do biodiesel é aproximadamente 10% inferior ao do diesel convencional.
- O consumo de combustível é aproximadamente 15% superior ao diesel convencional, com o mesmo número de horas de funcionamento, isto é devido ao menor poder calorífico e conseqüentemente com a menor potência do motor. Em baixas revoluções, a potência é similar, mas acima de 2000 rpm a diferença de potência é em torno de 9 a 10% (AGARWAL, 2007).

- O período de armazenamento não é recomendável por períodos acima dos 6 meses pois o biodiesel apresenta uma escassa estabilidade na oxidação. Geralmente, fatores como a presença do ar e elevadas temperaturas ou na presença de metais, antioxidantes, peróxidos, assim como o material o qual é feito o tanque de armazenamento, facilitam a oxidação. (KNOTHE, 2005). Algumas experiências de armazenamento longo duração (2 anos) com Biodiesel demonstraram uma elevação do índice de acidez, índice de peróxidos e da densidade, por outro lado, o calor de combustão diminuiu (THOMPSON *et al*, 1998, CORONADO, 2010).

## 2.2 CATALISADORES

Na produção do biodiesel podem ser usados principalmente dois tipos de catalisadores, os homogêneos e os heterogêneos, também podem ser utilizadas enzimas. Existem casos onde os catalisadores não são utilizados, sobretudo quando se trabalha em condições supercríticas (SCM). Estes casos serão descritos resumidamente a seguir.

Plantas que usam os catalisadores homogêneos podem ser de dois tipos, os ácidos e básicos. Os catalisadores ácidos trazem problemas de corrosões, danos no reator e conseqüentemente se acrescentaria o número de manutenções maior nos equipamentos. Estes possuem algumas vantagens como: diminuição do tempo de reação e o aumento da taxa de conversão química. Em geral os catalisadores mais usados são os básicos. Dentre eles os mais usados são os NaOH (hidróxido de sódio) (Figura 2.12) e o KOH (hidróxido de potássio).



Figura 2.12 - Catalisador NaOH

A planta que utiliza catalisadores básicos possuem um menor custo em relação aos equipamentos que utilizam catalisadores heterogêneos, o rendimento é maior, cerca de 98%, mas possuem a desvantagem da utilização de combustíveis a base do petróleo (HASHEMINEJAD, 2010).

Os catalisadores heterogêneos os mais utilizados são:  $ZrO_2$  (dióxido de zircônio) e o  $WO_3$  (trióxido de tungstênio), o rendimento é cerca de 90%, a grande vantagem é que na reação com estes catalisadores não gera-se sabão, assim sendo mais fácil a limpeza e produção de um glicerol mais puro (HASHEMINEJAD, 2010).

A produção de biodiesel sem uso dos catalisadores é chamado método super crítico (SCM), existem duas maneiras: com um reator e com dois reatores, o mais utilizado atualmente é o de dois reatores. O rendimento deste método ( $\eta=70\%$ ) é mais baixo comparado com a reação com catalisadores ( $\eta = 98\%$  catalisadores homogêneos e  $\eta=90\%$  catalisadores heterogêneos). Porém o não uso de catalisadores, tem a grande vantagem de não precisar fazer a lavagem do glicerol para remoções de sais derivados dos catalisadores, alta pureza do glicerol, tempo menor na reação, por operar em condições críticas de alta pressão (8,4 atm), alta temperatura (320°C) e por ter dois reatores, no entanto sua grande desvantagem é que com essas condições há um incremento no custo dos equipamentos (HASHEMINEJAD, 2010).

A produção do biodiesel com catalisadores homogêneos pode ser observada na Figura 2.13, o processo utilizando catalisadores heterogêneos na Figura 2.14 e sem catalisadores na Figura 2.15.

Na transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol para a produção biodiesel, a escolha do catalisador vai definir quais serão os principais contaminantes e quão grandes serão as dificuldades tanto para a purificação do biodiesel quanto para a purificação de glicerol.

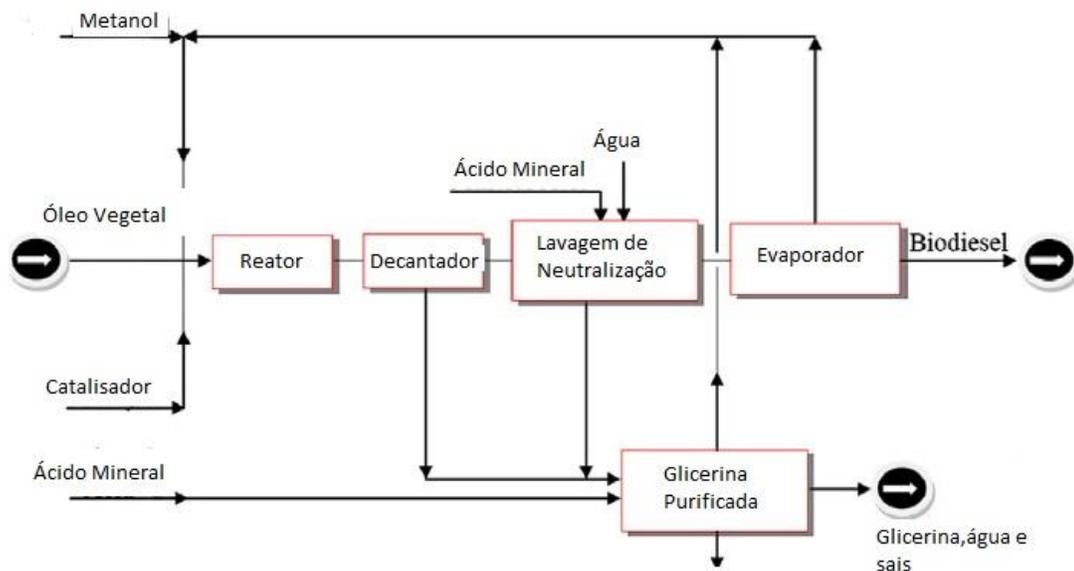


Figura 2.13 - Geração do biodiesel com catalisadores homogêneos (BOURNAY *et al.*, 2005).

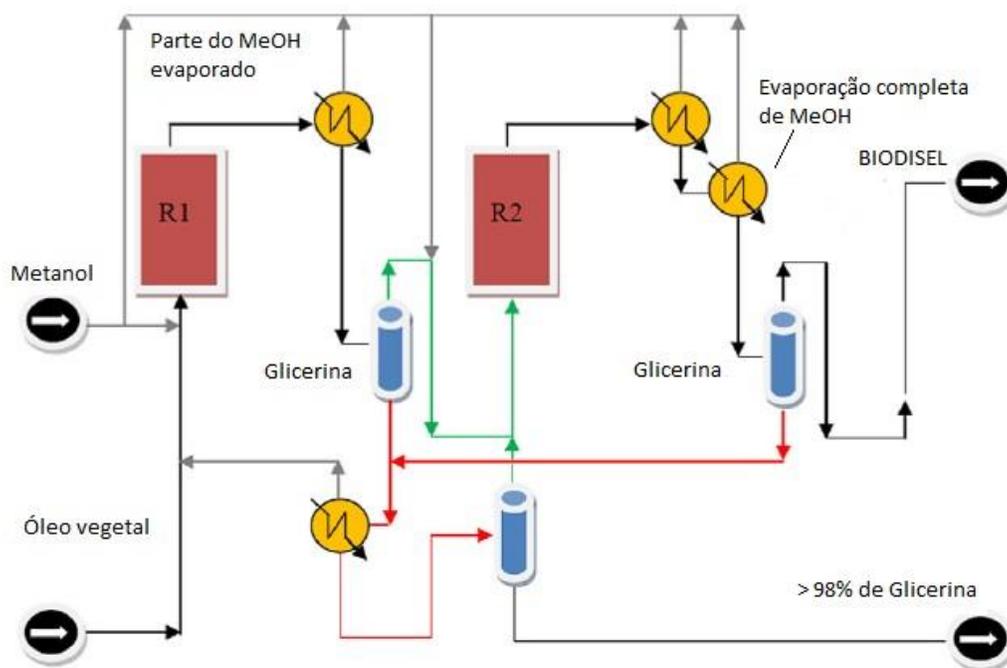


Figura 2.14 - Geração do biodiesel com catalisadores heterogêneo (BOURNAY *et al.*, 2005).

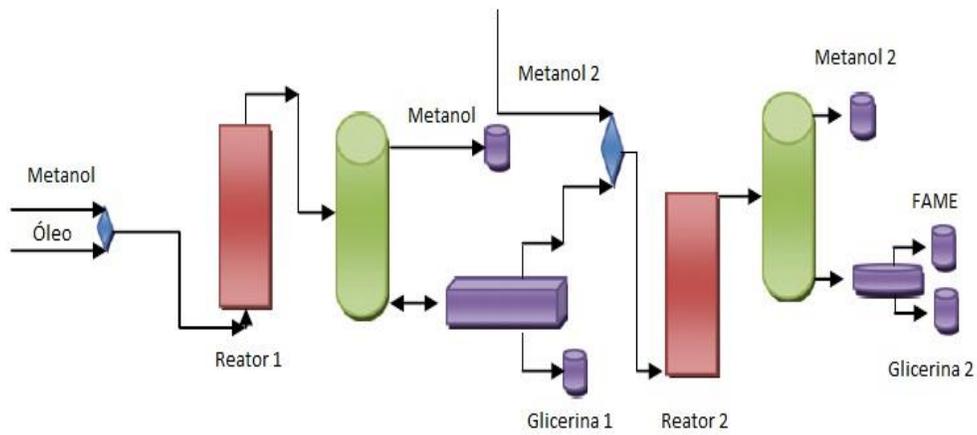


Figura 2.15 - Geração do biodiesel sem catalisadores (SCM)-dois reatores (MARCHETTI, 2008).

O catalisador ideal então:

- Seria heterogêneo, pois poderia ser recuperado como um simples processo de filtração;
- Seria reutilizável, pois diminuiria o teor e a formação de resíduos a serem descartados;
- Permitiria rendimento comparável aos catalisadores tradicionais (NaOH e KOH);
- Seria barato e de fácil obtenção

## Capítulo 3

### **GLICEROL - ASPECTOS GERAIS**

Neste capítulo serão abordados os conceitos e características do glicerol, formas de obtenção do glicerol, vantagens de ser usado como fonte energética, o cenário do mercado nacional e mundial, combustão do glicerol e os desafios desse processo, assim como caracterização das propriedades físico-químicas do glicerol bruto da SP-BIO.

#### **3.1 CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS**

O glicerol vem sendo estudado desde a época dos fenícios, eles já produziam sabão a cerca de 600 anos a.C. Este conhecimento continuou pelo decorrer dos anos, sendo encontrados diversos documentos na Itália, Europa Central e algumas regiões da Alemanha a respeito da fabricação do sabão.

Em 1741, o farmacêutico e químico Claude Joseph Geoffroy, estudando óleos essenciais e plantas, iniciou os estudos que mais tarde resultariam na descoberta do glicerol (SHREVE, 1980).

O glicerol foi descoberto em 1779, pelo químico sueco Carl Wihelm Scheele, durante uma separação de uma mistura aquecida de óxido de chumbo (PbO) preparada com óleo de oliva, batizando-o na época de “o doce princípio das gorduras” (SHREVE, 1980). Scheele realizou esta experiência com outros óleos e gorduras e encontrou o mesmo produto.

Em 1811, o químico francês Michel-Eugène Chevreu batiza esta nova substância de “glicerol” após comprovado o sabor adocicado. Em 1855, o químico francês Charles-Adolph Wurtz descobre a fórmula estrutural do glicerol (BARSA, 2005).

A definição de glicerol é de um composto orgânico pertencente à função álcool. A UIPAC o denomina como o álcool mais simples do triglicerídeo, chamado de 1,2,3 propanotriol. O nome comercial é glicerol, glicerina.

O termo “glicerol” aplica-se somente ao composto orgânico puro (>99%) 1,2,3 propanotriol, também conhecido como um álcool trivalente. Já o termo “glicerina” aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo uma quantidade maior que 95% de glicerol. Vários níveis de glicerina estão disponíveis comercialmente, os quais diferem entre si quanto ao seu conteúdo de glicerol, cor, odor e traços de impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006; TACONI, 2007).

Segundo Pond *et al.* (2005), o glicerol que se apresenta em forma combinada em todas as gorduras e óleos vegetais e animais, é normalmente obtido como subproduto dos processos de fabricação de sabões e biodiesel, sendo utilizado em muitas aplicações. O glicerol está associado a três ácidos graxos de cadeia longa sob a forma de triacilglicerol, sendo assim armazenado nos animais (gorduras) e vegetal (óleos e azeites).

O glicerol em sua forma pura é um poliálcool, viscoso, inodoro, incolor, higroscópico, com sabor adocicado, polar, altamente reagente, solúvel em água e álcool, e insolúvel em hidrocarbonetos, éter e clorofórmio (MORRISON, 1994). A fórmula química do glicerol puro é  $C_3H_8O_3$ . Na Figura 3.1 apresenta-se a sua estrutura molecular.

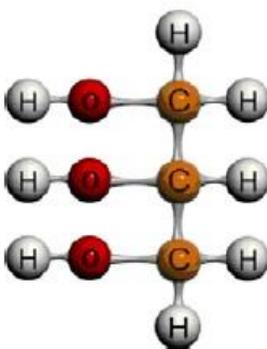


Figura 3.1 - Estrutura molecular do glicerol (RAHMAT,2010).

A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas do glicerol . (MORRISON, 1994, BASTOS *et al.*, 2003; DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, 2010).

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
<b>Massa molecular</b>	92,09	kg/kmol
<b>Temperatura de fusão</b>	17,80	°C
<b>Temperatura de autoignição</b>	370	°C
<b>Temperatura de ebulição (101,3 kPa)</b>	290	°C
<b>Massa Específica (25°C)</b>	1262	kg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura de inflamação</b>	177	°C
<b>Viscosidade Dinâmica (20°C)</b>	0,939	N.s/m <sup>2</sup>
<b>Calor específico (26°C)</b>	218,90	J/(mol.K)
<b>Calor de dissolução</b>	5,80	kJ/mol
<b>Calor de formação</b>	667,8	kJ/mol
<b>Condutividade térmica</b>	0,28	W/(m.K)

No início, o glicerol era obtido como coproduto na fabricação de sabão por meio da saponificação de óleos, gorduras ou sebos. A saponificação é o processo de hidrólise de um óleo ou gordura animal na presença de uma base produzindo o glicerol e sais minerais, como pode ser visto na Figura 3.2. Este processo deixou de ser utilizado com o surgimento dos detergentes (ARRUDA *et al.*,2006).

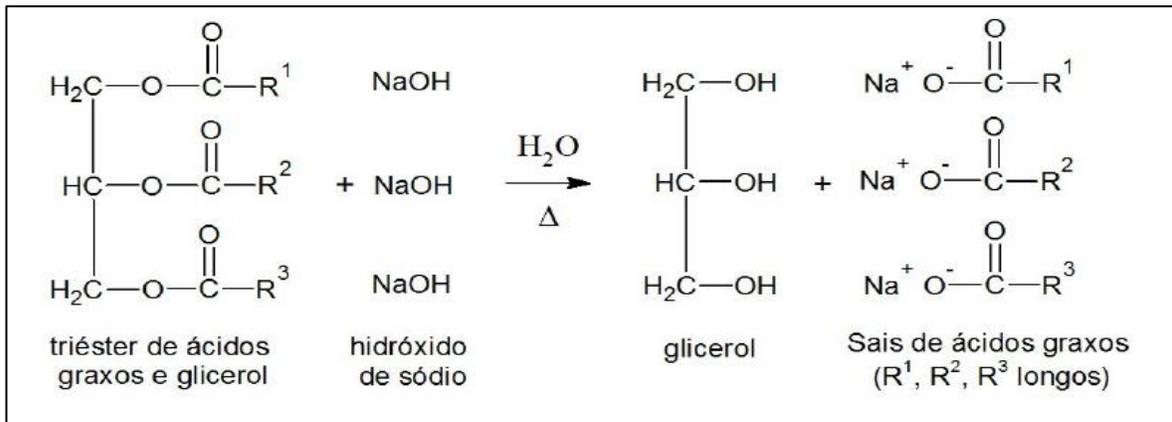


Figura 3.2 - Saponificação de óleos vegetais (ARRUDA *et al.*, 2006).

Depois, o glicerol passou a ser obtido por meio dos derivados do petróleo por cloração a altas temperaturas, mas entrou em declínio após comprovada a formação de substâncias prejudiciais ao meio ambiente através deste processo (CASTELLÓ, 2009).

Atualmente, o glicerol é obtido por meio do processo de transesterificação óleos vegetais (cerca de 80%) e gorduras animais, sendo coproduto na produção de biodiesel (NAIK *et al.*, 2010). Como já foi mencionada no capítulo 2, a reação de transesterificação consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador produzindo o glicerol e uma mistura de ésteres (Figura 2.1).

De acordo com Mota *et al.* (2009), o glicerol é obtido, desde 1949, comercialmente pela síntese do propeno. Consiste na cloração a alta temperatura, com uso de radicais livres como intermediários, para a formação do cloreto de alila, sendo que o mesmo é reagido com ácido hipocloroso (água sanitária) resultando na haloidrina que em tratamento com excesso de base leva ao glicerol. Tal processo atualmente corresponde a 25% da capacidade da produção dos EUA e 12,5% da capacidade mundial, no entanto, muitas unidades produtoras estão sendo desativadas em função da grande oferta de glicerol originadas a partir da produção do biodiesel.

Até 1949, todo o glicerol produzido no mundo era proveniente da indústria do sabão, também como um subproduto. Depois surgiu o glicerol sintético obtido do petróleo. A partir de meados da década passada, quando o biodiesel começou a ser produzido em grandes volumes por vários países, houve uma explosão na produção e oferta de glicerol. Em 2012 cerca de 1,5 milhões de toneladas deste subproduto são provenientes apenas das usinas de biodiesel instaladas no planeta (VASCONCELOS, 2012).

Segundo Vasconcelos (2012) e Quíspe (2013), os usos mais tradicionais do glicerol são:

- Medicamentos - Na composição de embalagens e de fármacos,
- Alimentos - Mantêm a umidade de vários produtos,
- Cosmético - Evita o ressecamento de cremes, loções e sabonetes,
- Tecidos - Amaciam e flexibilizam as fibras,
- Papel - Usada como plastificante para elevar a resistência e a maleabilidade,
- Explosivos - Faz parte da nitroglicerina utilizada na fabricação de dinamite,
- Tabaco - Torna as fibras mais resistentes e evita o ressecamento das folhas,
- Lubrificantes - Na lubrificação das máquinas e equipamentos industriais,
- Tintas - Também presente na composição de vernizes e detergentes.
- Plásticos - Produção de PET, plásticos dos veículos automotores e eletrodomésticos.

A Figura 3.3 apresenta as porcentagens das indústrias que mais utilizam a glicerina.

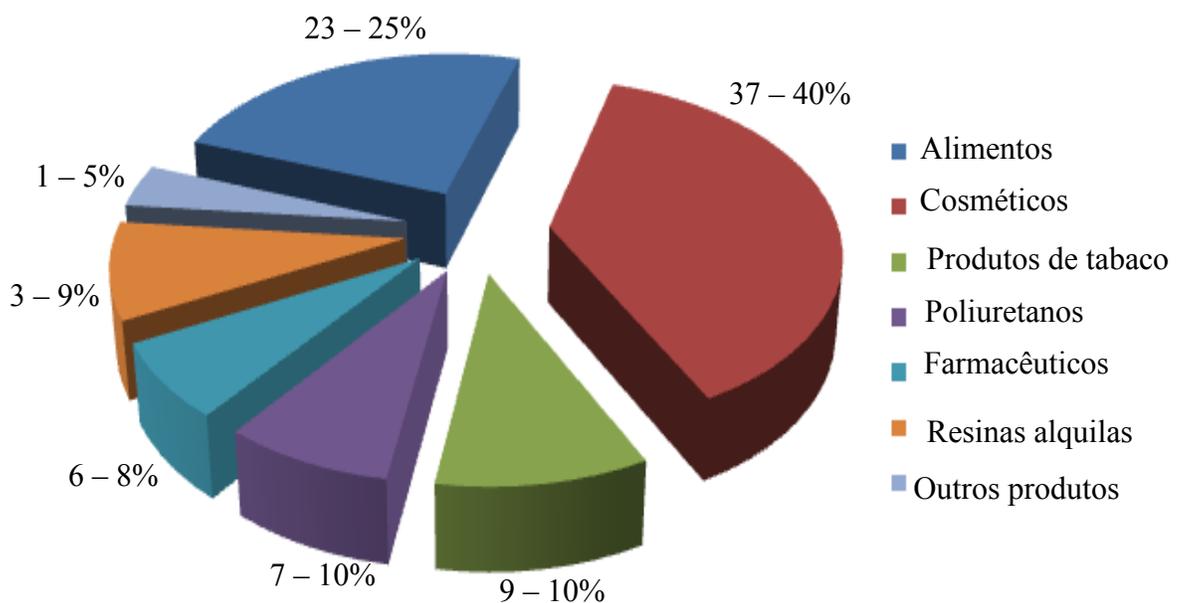


Figura 3.3 - Aplicações tradicionais da glicerina (OSAKI *et al*, 2011).

O glicerol pode ser obtido a partir de óleo vegetal, tais como: soja, mamona; babaçu; girassol; palma; dendê; coco; algodão, etc. Derivado de gorduras animais tais como: frango, vaca. Também em formas combinadas de glicerol com ácidos graxos.

Nos organismos eucariontes, é responsável por regular as variações de atividade de água em ambientes altamente osmofílicos (WANG *et al.*,2001). É encontrado livre nos peixes da Antártica e nos fluidos corporais de invertebrados como anticongelante (RICKLEFS, 2003). Nos seres humanos, o glicerol participa do termo regulação do corpo, na resistência dos músculos em atividades físicas e na resposta neural da variação da glicemia (YANG *et al.*, 1999).

Existem variações na composição e estado físico dos diferentes tipos do glicerol, os quais determinam de forma geral o grau de facilidade para sua combustão ou aproveitamento em condições aceitáveis, considerando o ponto de vista técnico, econômico e ambiental.

O glicerol bruto gerado a partir do sebo bovino é a de menor qualidade (OLEOLINE, 2010). Devido ao alto teor de ácidos graxos saturados, este glicerol apresenta um elevado ponto de fusão além de elevada viscosidade contendo inclusive partes sólidas (MA; HANNA. 1998) Todas estas características contribuem para o baixo preço no mercado internacional.

Comercialmente existem vários tipos de glicerol, como são o glicerol metilado ( bruto), demetilado (glicerina loira, como é conhecida no Brasil) e USP - *U S Pharmacopeia* ( glicerina refinada), com diferencia na porcentagem de pureza os quais depende da aplicação final. Neste trabalho serão abordados todos os tipos acima mencionados.

A escolha do óleo ou gordura usada para produção do biodiesel, além do processo, irá influenciar as propriedades físico-químicas tanto do biodiesel quanto do glicerol (BUENO, 2007). A principal diferença entre os óleos vegetais, ou nas gorduras, está na quantidade de ácidos graxos presentes em sua cadeia. Estes ácidos graxos estão associados com triglicerídeos e algumas impurezas produzindo cor, odor e mudança de estado físico, ou formando sabão alterando a qualidade do biodiesel e do glicerol.

O glicerol metilado possui entre 50 a 70% de glicerol, 10-20% de metanol, 5-10% de sais, <3-10% de água, <1-5% matéria orgânica não glicerol (MONG). O glicerol demetilado ou (glicerina loira) 70-88% de glicerol, <1% metanol, 5-15% sais, <5-15% água, <1-5% ácidos

graxos livres e <1-5% MONG (BOHON, 2011). A glicerina °USP (refinada) possui 99% de pureza (THOMPSON, 2006; HESS, 2007; MATURANA 2011).

Por convenção, a MONG representa a diferença obtida ao subtrair de 100 a soma do teor de glicerol, água e cinzas expressados em porcentagem (IUPAC, 1980). A MONG pode conter principalmente sabão e os compostos polimerizados do glicerol (diglicerol e triglicerol) formados na destilação feita na purificação do biodiesel (GARTI *et al*, 1981, YONG *et al*, 2001, STRIUGAS *et al*, 2008, MATURANA,2011).

Entre o conjunto de glicerinas refinadas os seguintes nomes aparecem ser os mais conhecidos e usados internacionalmente, sendo que as classificações baseadas nas normas da farmacopeia dos Estados Unidos (USP) e do Códice Americano Químico para Alimentos (FCC), são mais aceitas técnica e comercialmente (MATURANA, 2011): 99,5% - grau técnico ou bidestilada; 96% USP, base vegetal; 99,5% USP, base sebo ou gordura animal ou base vegetal; 99,5 e 99,7 USP/FCC - kosher.

As glicerinas °USP são aquelas que cumprem os requisitos para serem utilizadas em alimentos e medicamentos e as FCC para alimentos. Contudo, a Kosher, glicerina de origem vegetal, é que reúne as exigências para o uso em alimentos da comunidade judaica (MATURANA, 2011).

Nas Tabelas 3.2 a 3.6 estão apresentadas as características físico-químicas dos diferentes tipos de glicéris reportados por alguns dos principais pesquisadores neste combustível. Sendo que as concentrações de sais como sódio, potássio e magnésio não foram descritos neste trabalho, já que estes não reagem na reação de combustão e possuem valores muito pequenos comparados com os outros elementos.

Nos dados da Tabela 3.2 observa-se que o PCS do glicerol demetilado é maior que do metilado (bruto) e isso não deve ocorrer já que o glicerol metilado tem mais metanol, conseqüentemente possui um maior PCS que o demetilado. Além da somatória das porcentagens em massa dos elementos presentes em ambos os glicéris apresentados não somam 100%, portanto o estudo dificultando o estudo da termodinâmica da combustão.

Tabela 3.2 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol (STEINMETZ, *et al.*,2013)

<b>% Massa</b>	<b>Glicerol Metilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol Demetilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol Técnico<sup>1</sup></b>
<b>C</b>	45,21	49,46	39,06
<b>H</b>	10,41	9,57	8,64
<b>N</b>	<0,31	<0,27	<0,008
<b>O</b>	41,79	37,72	50,11
<b>S</b>	<0,028	<0,20	<0,05
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,48	2,48	0,37
<b>Cinzas</b>	2,28	3,12	0,18
<b>PCS (MJ/kg)</b>	22,70	26,00	18,60

<sup>1</sup>Oriundo de óleo vegetal.

Tabela 3.3 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol (AYOUB, 2012)

<b>% Massa</b>	<b>Glicerol Bruto<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol Purificado<sup>2</sup></b>	<b>Glicerina Comercial<sup>2</sup></b>
<b>C</b>	52,77	--	--
<b>H</b>	11,08	--	--
<b>N</b>	<0,00001	--	--
<b>O</b>	26,15	--	--
<b>S</b>	0,0	--	--
<b>Glicerol</b>	60-80	99,1-99,8	99,2-99,98
<b>Cinzas</b>	1,5-2,5	0,054	<0,002
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,5-6,5	0,11-0,8	0,14-0,29
<b>Sabão</b>	3-5	0,56	N/A

<sup>1</sup>Oriundo de óleo de soja. <sup>2</sup>Oriundo de óleo de Palma.

Já o glicerol reportado por AYOUB (2012), não há informações sobre o PCS deste tornando o estudo difícil, pois o PCS é uma propriedade de suma importância para o estudo termoquímico e para verificação se este glicerol atenderia a demanda térmica do reator de transesterificação.

Tabela 3.4 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol (BOHON *et al*, 2011).

<b>% Massa</b>	<b>Glicerol Metilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol Demetilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerina °USP</b>
<b>C</b>	42,05	67,87	39,1
<b>H</b>	10,14	11,43	8,7
<b>N</b>	<0,05	<0,05	0
<b>O</b>	43,32	17,06	52,2
<b>S</b>	0,078	<0,05	0
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,03	1,47	0
<b>Cinzas</b>	3,06	2,23	0
<b>PCS (MJ/kg)</b>	21,8	20,6	16

<sup>1</sup>Oriundo de gordura de frango.

Os gliceróis reportados por Bohon (2011) (Tabela 3.4), apresenta uma soma das porcentagens em massa dos componentes diferentes de 100%, dos gliceróis demetilado e metilado, dificultando a reação de combustão além da quantidade de carbono no glicerol demetilado estar bem acima dos valores típicos encontrados na literatura. Por isso utilizou-se apenas optou-se por utilizar os dados da glicerina °USP neste estudo.

Os valores reportados por Maturana (2011) (Tabela 3.5), estão coerentes quanto a soma dos componentes dos gliceróis e o PCS por isso foi escolhido para o estudo da termodinâmica da combustão, além disso, o glicerol bruto ser um comparativo para o estudo de caso deste trabalho.

Tabela 3.5 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol (MATURANA, 2011).

<b>% Massa</b>	<b>Glicerol Bruto<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol Demetilado<sup>1</sup></b>
<b>C</b>	50,29	30,48
<b>H</b>	9,66	7,65
<b>N</b>	2,60	1,96
<b>O</b>	37,21	49,91
<b>S</b>	0,24	--
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,5	7
<b>Cinzas</b>	4	10
<b>Glicerol</b>	48,5	80
<b>MONG</b>	46	3
<b>PCS (MJ/kg)</b>	25,53	14,75

<sup>1</sup>Oriundo de sebo bovino.

Tabela 3.6 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol (STRIUGAS, 2008).

<b>% Massa</b>	<b>Glicerol Comercial<sup>1</sup></b>
<b>Ácidos Graxos</b>	1,5
<b>Fosfato de Sódio</b>	9
<b>Enxofre</b>	0,0381
<b>Glicerol</b>	80
<b>Metanol</b>	0,5
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,5
<b>Cinzas</b>	0,085
<b>PCS (MJ/kg)</b>	12,2

<sup>1</sup>Não reportado.

Não utilizou-se o glicerol reportado por Striugas (2008), por não ter a matéria prima que origina o glicerol, por não apresenta as porcentagens mássicas de cada elemento que o constitui e por este apresentar apenas o glicerol comercial e o foco deste trabalho é analisar o glicerol bruto.

Tabela 3.7 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol (PATZER,2007).

<b>% Massa</b>	<b>Glicerol Bruto<sup>1</sup></b>
<b>C</b>	32,8
<b>H</b>	8,56
<b>N</b>	<0,2
<b>O</b>	54,55
<b>S</b>	0,085
<b>H<sub>2</sub>O</b>	12,55
<b>Cinzas</b>	3,805
<b>PCS (MJ/kg)</b>	14,604

<sup>1</sup>Oriundo de óleo de soja (Biodiesel).

O glicerol reportado por Patzer (2007), possui todos os valores coerentes e é oriundo de óleo vegetal assim tornando mais fácil a comparação.

Devido aos problemas reportados acima esta dissertação se baseará no estudo da combustão do glicerol bruto e glicerol demetilado (glicerina loira) reportado por Maturana, (2011), glicerol reportado por Patzer (2007), glicerina °USP reportada por Bohon, (2011) e o glicerol bruto obtido como amostra na planta da SP-BIO.

Uma das propriedades mais importante dos combustíveis é o poder calorífico, pois este demonstra a energia química do combustível. O poder calorífico do glicerol depende da matéria-prima, diversas oleaginosas, utilizada em sua produção (THOMPSON, 2006). Muitos pesquisadores reportaram diversos valores para o PCI do glicerol, entre eles, Soares *et al.* (2006) reportaram um PCI de 16,07 MJ/kg (glicerina °USP), Da Silva (2010) reportaram 16,18 MJ/kg (glicerina USP); Vaz *et al.* (2010) reportaram um PCI de aproximadamente 19,0 MJ/kg (glicerol bruto), entanto que Thamsiroj (2010) reportaram para o glicerol obtido como resíduo da obtenção de biodiesel de sementes um PCI de 19,2 MJ/kg (glicerol bruto) e para o glicerol obtido de resíduos de gorduras seu valor é de 14,82 MJ/kg (glicerol demetilado). O calor de combustão dos óleos de primeiro uso teve uma média de 19,56 MJ/kg o qual é aproximadamente 10% maior do que o obtido para o glicerol puro, que era 17,96 MJ/kg segundo Lide (1999). O calor de combustão do glicerol é aproximadamente duas vezes menor que dos combustíveis

fósseis, mas é comparável à maioria dos tipos de biomassa, como, por exemplo, madeira, palha, bagaço de cana, oleaginosas, casca, salgueiro e serradura. O poder calorífico é menor devido à quantidade elevada de água com que é obtido (STEMELMACHOWKI, 2011). Estes PCI foram obtidos experimentalmente onde não foi descrita a experiência nas literaturas.

De acordo com Umpierre (2012), no Brasil a produção de glicerol já alcançou aproximadamente 250 mil ton./ano. O glicerol produzido segundo o biodiesel, até setembro de 2013 foi de 215 milhões de litros. Segundo o Ministério de Desenvolvimento de Indústrias e Comércio Exterior (MDIC) a exportação da glicerina em outubro de 2013 aumentou 15,3%. Na Figura 3.4 apresenta-se o cenário do mercado da produção do glicerol crescente e o declínio do preço deste.

No Brasil, em 2010 o preço do glicerol bruto variou de 200 a 400 R\$/toneladas, sendo o valor do glicerol demetilado (glicerol parcialmente tratado para remoção de impurezas) de 600 a 800 R\$/toneladas (MELO, 2010).

Além do preço do glicerol estar em declínio, há diferença de preços devido ao grau de pureza deste combustível, o glicerol bruto em 2008 estava em torno de R\$ 105,00/ton., já o glicerol bidestilado (96%) encontrava-se a partir de R\$ 2100,00/ton., e finalmente, o glicerina farmacêutica de grau °USP era comercializada por R\$ 2500,00/ton. (BEATRIZ *et al.*, 2011), ou seja, um valor quase vinte e quatro vezes maior quando comparada ao valor do glicerol bruto. Em 2011 o preço do glicerol bruto foi de aproximadamente 50 US\$/ton. e do glicerol refinado de 750 US\$/ton. (QUÍSPE *et al.*, 2013).

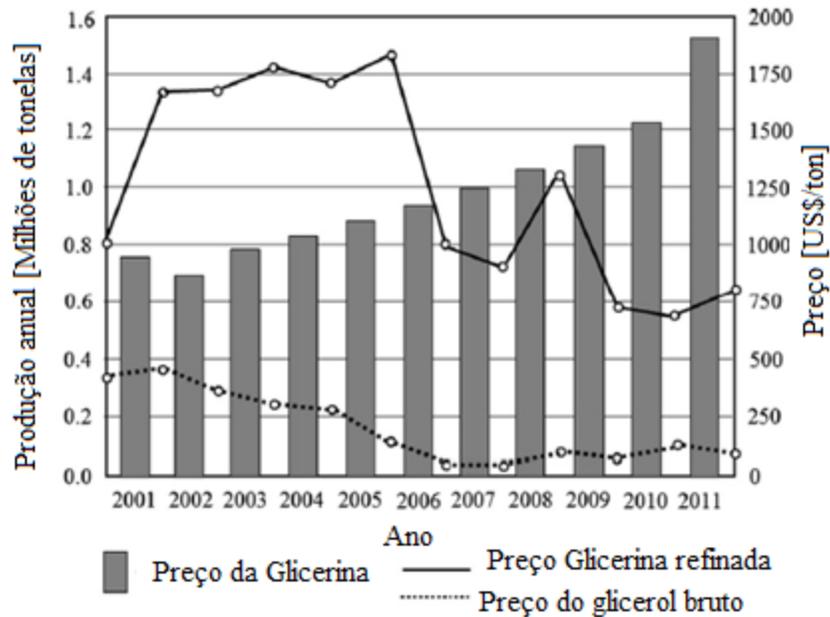


Figura 3.4 - Cenário mundial da produção e preço do glicerol bruto e refinado (QUÍSPE *et al.*, 2013).

Devido ao grande crescimento da produção do glicerol e como pode ser visto na Figura 3.5, o mercado atual se utiliza o glicerol bruto como combustível para gerar energia mediante a queima direta ou gaseificação, torna-se uma opção real, que depende do desenvolvimento da tecnologia apropriada para o processo, tais como caldeira, atomizador (MATURANA, 2011).

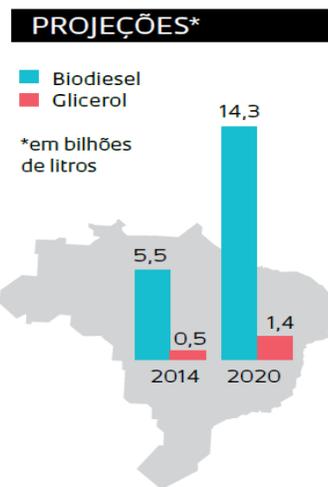


Figura 3.5 - Projeções de produção do biodiesel e glicerol no mercado nacional (VASCONCELOS, 2012).

Com o cenário apresentado, estão surgindo mais aplicações além das tradicionais citadas, tais como (VASCONVELOS, 2012):

- Eletricidade - Utilizada como combustível em caldeiras para geração de energia elétrica e calor,
- Etanol - Por processos biotecnológicos é transformado em combustível automotivo;
- Supressor de poeira - Convertido em pó, e é pulverizado sobre vagões de minério de ferro;
- Plástico - Transformado em propeno para uso na fabricação de embalagens, e peças automotivas;
- Bioaditivos - Na produção de aditivos anticongelantes e antioxidantes para a gasolina e biodiesel;
- Propanol - Convertido em propanodiol na formulação de vários produtos industriais.
- Etileno-glicol - Na composição do etileno-glicol empregado como anticongelante nos radiadores automotivos,
- Alimentação animal - Na composição de rações para porcos, frangos e bovinos.

Uma boa alternativa seria a produção de energia a partir do glicerol, que é um campo muito promissor para a investigação, devido à sua não toxicidade, extremamente baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade e características de energia de alta densidade (ARECHEDERRA, 2009). Estudos mostram a possibilidade de utilização do glicerol bruto para a produção de gás de síntese por meio da gaseificação ou outro processo termoquímico (DOU *et al.*, 2008; ADHIKARI *et al.*, 2008), a produção de hidrogênio por reforma a vapor (SABOURIN *et al.*, 2009) e produção de energia por meio de combustível e células de biocombustíveis (RAGSDALE, 2008; ARECHEDERRA, 2009).

Um estudo na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), demonstra a viabilidade do uso do glicerol como combustível para produção de eletricidade e de vapor em um sistema de cogeração (ALBARELLI *et al.*, 2011). A finalidade é empregar a energia gerada pelo glicerol residual da produção de biodiesel para reduzir o custo de fabricação e trazer benefício financeiro

para a empresa. Segundo Albarelli (2011), com auxílio de softwares para programação, análise energética e econômica, foi possível verificar que apenas 50% da eletricidade gerada seriam necessárias para suprir o processo de produção de biodiesel, restando ainda 50% excedentes que poderiam ser vendidos para a comunidade local ou para a concessionária da região, gerando mais uma fonte de renda para a empresa (VASCONCELOS, 2012).

O grupo de pesquisa do professor Carlos Mota, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, trabalha na produção de bioaditivos a partir do glicerol. Um dos aditivos que o grupo desenvolveu serve para melhorar a fluidez do biodiesel, principalmente do que é produzido a partir de sebo bovino, que é capaz de sofrer indícios de congelamento quando submetido a temperaturas abaixo de 15°C. A equipe gerenciada pelo pesquisador Mota também desenvolveu um bioaditivo com propriedades antioxidantes com potencial para ser usado em diversas aplicações industriais, como: conservação de alimentos ou misturado ao biodiesel feito de soja, que necessita de um antioxidante para não sofrer degradação química quando em contato com o ar. Segundo o pesquisador, muitos desses oxidantes são importados e caros e conseguir produzi-los a partir de uma fonte renovável, como o glicerol do biodiesel, representa não apenas uma vantagem ambiental, mas também um ganho econômico importante para o país (VASCONCELOS, 2012).

A empresa britânica Aquafel Research Ltda., desenvolveu uma tecnologia de aproveitamento do glicerol como combustível para abastecer geradores movidos a diesel, ligeiramente alterados para rodar em um novo ciclo de produção. O glicerol não precisa ser completamente refinado, mas sais e catalisadores são removidos por destilação ou membranas de filtração. Outra vantagem é que a tecnologia é tolerante à água, metanol e monoglicerídeos, além de não causar emissões. Os estudos estimaram que, uma tonelada de glicerol poderá produzir cerca de 1,7 MW por hora de eletricidade e cerca de 2 MW de calor (VOEGELE, 2010).

Segundo Vasconcelos (2012) e APROBIO essa é uma atividade ambientalmente correta, porque o glicerol substitui a lenha e combustíveis fósseis, como óleo combustível e carvão.

Grandes produtores de biodiesel, como a Oleoplan, localizadas no Rio Grande do Sul, também exportam seus excedentes de glicerol para outros países, onde a substância é usada como matéria-prima nos mercados tradicionais.

A queima do produto para gerar calor e a venda, por exemplo, para a China são os dois principais destinos do glicerol e do biodiesel. Por outro lado, o glicerol produzido na Argentina e na Alemanha também é vendido para a China, onde o uso é elevado e não se produz biodiesel (VASCOLNCELOS, 2012).

Não sendo o glicerol o produto principal do processo de transterificação, este é quase sempre renegado a segundo plano, saindo do processo com impurezas que chegam aproximadamente a 30% (FERRARI *et al.*, 2005). Para o aproveitamento do glicerol, portanto, o processo de purificação deve ser o mais barato e versátil possível, uma vez que os contaminantes menores podem variar com a origem do óleo para que se torne uma opção viável de queima. Este assunto será abordado no próximo item.

### **3.2 COMBUSTÃO DO GLICEROL**

Devido ao cenário da produção do biodiesel, e consecutivamente do glicerol já mencionado, constitui-se uma oportunidade com grande potencial de geração de recursos. No primeiro momento, a mais óbvia e rentável aplicação, seria refinar o glicerol bruto e tentar produzir um ou vários produtos com um maior valor agregado (MATURANA, 2011).

No entanto o glicerol contém uma quantidade de impurezas como álcool, sais minerais, metais, sabão, ácidos graxos e água dentre outros. Em consequência, o custo para o refinamento seja apto para aplicações industriais é aproximadamente, 0,33US\$/kg (WERPY *et al.*, 2004). A glicerina purificada é a que possui maior mercado e de maior valor agregado. Segundo Santana (2012), uma tonelada de glicerina loira (85%) custa cerca de R\$ 350,00, enquanto a glicerina grau farmacêutico (99,7%) custa cerca de R\$ 1.800,00 a tonelada. Essa diferença grande de valor tornaria o mercado da glicerina purificada mais atraente, se não fossem os preços das plantas de destilação, podendo chegar a R\$ 12 milhões.

Devido a este problema mencionado, vem sendo estudado a combustão do glicerol bruto sem nenhum tratamento ou com o mínimo de tratamento, considerando o preço baixo e a superprodução, assim tornando uma opção economicamente atrativa.

A combustão do glicerol pode ser um fator essencial para o desenvolvimento de novos processos de produção de biodiesel que exigem grandes potências térmicas e também geram como resíduos o glicerol. Segundo Swearingen (2006), a combustão do glicerol seria uma solução, se funcionasse bem o suficiente. O aquecimento dos reagentes pode aumentar significativamente a velocidade da reação de transesterificação, e elevar a eficiência da planta por isso se torna necessário usar uma quantidade significativa de energia térmica.

A queima de glicerol para processos de aquecimento iria compensar os custos de energia, eliminar os custos de transporte (as plantas poderiam queimar seu próprio glicerol no local), e agir como um modo eficiente na correta utilização deste resíduo. No entanto, a dificuldade tecnológica na queima do glicerol impediu que este se tornasse uma solução escolhida na indústria de biodiesel (VAN GERPEN, 2004).

Desta forma a possibilidade de utilizar o glicerol bruto como combustível para gerar energia mediante a sua queima direta ou gaseificação, converte-se em uma opção real. Segundo alguns pesquisadores (METZGER, 2007; BOHON *et al.*, 2011), entre as dificuldades para a queima da glicerol pode se citar:

- a) Possui baixo PCI, entre 16 e 21 MJ/kg o que o torna incapaz de manter uma chama estável em um queimador convencional, além de ser prejudicada pela presença d'água na mistura;
- b) Possui elevada temperatura de autoignição, aproximadamente 370 °C em comparação a 280 °C da gasolina e 210°C do querosene;
- c) A queima do glicerol pode formar acroleína que é uma substância tóxica ao seres humanos,
- d) Possui elevada viscosidade a temperatura ambiente (viscosidade cinemática aproximada de 450 cSt para glicerina refinada), tornando-se difícil para atomizar com atomizadores convencionais. Na Figura 3.6 se observa a variação da viscosidade com a temperatura tanto para o glicerol bruto com a da glicerina refinada.

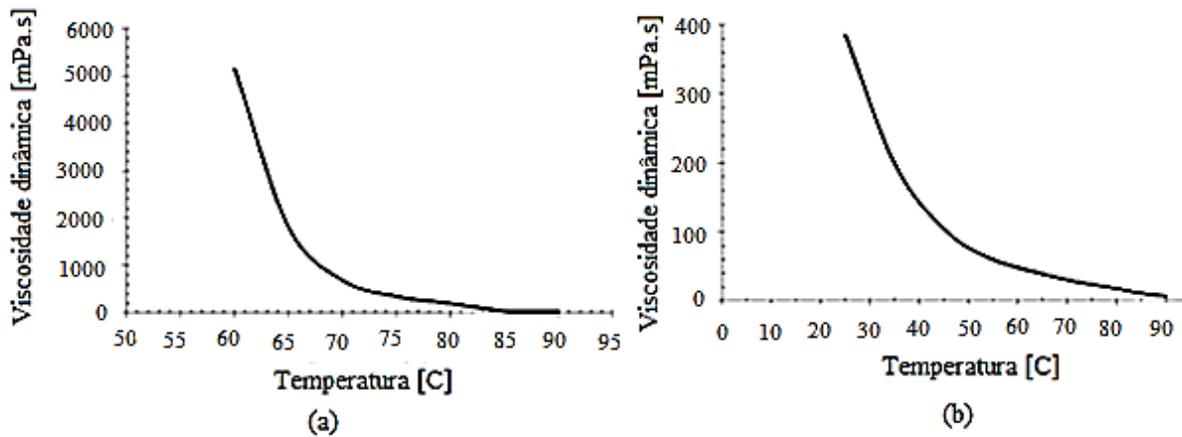


Figura 3.6 - Variação da viscosidade com a temperatura. (a) Glicerol bruto (b) Glicerol Demetilado (Loira) (MATURANA, 2011).

A viscosidade é importante para combustíveis, pois esta ligada a capacidade de um material fluir quando submetido a diferentes forças e temperaturas (LEE *et al*,2007). Uma viscosidade muito alta pode interferir no processo de atomização e provocar uma queima ineficiente e, conseqüentemente, maior formação de resíduo no motor.

Para converter o glicerol em um combustível semelhante ao diesel ou ao biodiesel é necessário obter derivados com densidades e viscosidades compatíveis com a aplicação como combustível, pois os valores de densidade e viscosidade do glicerol são relativamente altos quando comparados com os valores estabelecidos pela legislação do biodiesel (BATISTA, 2008).

Os valores elevados da viscosidade do glicerol se devem a presença de 3 hidroxilas na molécula. Essas hidroxilas formam ligações hidrogênio resultando em características peculiares ao glicerol. Portanto para diminuir a viscosidade uma solução seria a remoção das hidroxilas livres na molécula (BATISTA, 2008).

e) a presença de conteúdos de sais causa problemas de corrosão nos injetores dos queimadores e no sistema pós-combustão, sendo também inibidores de chama, o que dificulta a combustão do glicerol.

Patzer (2007), reporta inicialmente que o uso de 100% de glicerol como combustível, obteve resultados com pouco sucesso devido a turbulência da caldeira, características físico-químicas de complicado manejo do glicerol, como já mencionado, tais como a densidade e a viscosidade, que dificultam a configuração certos parâmetros da caldeira, resultando em um sistema de chama instável. Portanto passou-se a utilizar misturas de 90% em massa de graxa amarela e 10% em massa de glicerol, mas os dados apresentados nesse estudo correspondem a emissões da mistura e não de glicerol isolado. Este último estudo demonstra que quando utilizado o glicerol bruto em cogeração e em baixas proporções e dependendo do preço do mercado internacional, pode ser um combustível viável, mas isto não ocorre quando, e analisado como combustível isolado. Devido às propriedades deste já mencionadas.

No estudo de Patzer, (2007), os resultados obtidos como o pouco sucesso da combustão de apenas do glicerol como único combustível podem ser vinculado ao fato do uso de um sistema de combustão convencional para um combustível não convencional. Pois com base no estudo de Linak, *et al*, (2000), os problemas de estabilidade da chama e ignição do glicerol bruto em sistemas convencionais, certamente podem estar relacionados ao fato dos equipamentos são projetados para altas taxas de transferência de calor, usualmente a câmara tem paredes frias, usam tempos de residência curtos e altas taxas de resfriamento do gás (MATURANA, 2011).

Outro estudo realizado por Striugas *et al*, (2008), analisou a queima do glicerol comercial (80% glicerol ), equivalente ao glicerol demetilado ( glicerina loira) do Brasil, e paralelamente com emulsões estáveis de glicerol e óleos pesados como combustível líquido para sistemas de combustão. Este autor também encontrou dificuldades no uso direto do glicerol bruto, atribuído segundo ele, à elevada viscosidade, densidade e temperatura de ignição quando comparado com outros combustíveis líquidos, mas estes problemas também são devido ao uso de equipamentos convencionais para a queima do glicerol.

Bohon *et al*, (2011), continuou o trabalho de Metzger e Striugas (2008), focando em um novo projeto do queimador previamente utilizado e na realização de um estudo mais completo nas emissões produzidas pela combustão do glicerol . Este estudo afirma que simplesmente uma chama de glicerol não é capaz de manter-se e propagar-se em um ambiente “quieto” e aberto, devido a sua incapacidade de gerar o suporte térmico suficiente para manter a combustão.

Bohon, *et al.*; (2011), utilizou-se recurso computacional, CFD (Computational Fluid Dynamics), para realizar modificações no desenho do queimador utilizado, para melhorar sua operação e utilidade experimental, além de prover um ambiente com menores perdas de chama da glicerol por meio do isolamento.

Conclui-se que a combustão do glicerol bruto está diretamente ligado a carência da tecnologia adequada, como já abordada neste estudo. Por outro lado, há estudos que demonstram que a queima do glicerol é uma boa opção, baseado no calor de combustão, uma utilização térmica direta de glicerol bruto é uma escolha óbvia.

Estudos têm relatado que a co-incineração do glicerol bruto com outras biomassas produziria resultados favoráveis. Uma atraente e simples opção para a utilização do glicerol bruto é como combustível em caldeiras para a produção de calor e eletricidade (EPP, 2008).

Segundo DAF (2006) e Bombos *et al.* (2011), as caldeiras modernas são projetadas para suportar altas cargas térmicas nas fornalhas, portanto, a utilização direta de glicerol nas caldeiras existentes é inaceitável por causa do elevado calor de combustão e da baixa temperatura de chama adiabática.

Segundo DAF (2006), o uso mais comum do glicerol bruto como combustível é a incineração. Assim, assumindo um poder calorífico médio de 17,5 MJ/kg, é um custo médio de 0,08 US\$/kg, a energia térmica produzida tem um custo médio de 0,0045 US\$/MJ, que é ligeiramente menor que o valor da época do equivalente de calor utilizando gás natural.

A co-combustão em grande escala do glicerol com outros combustíveis líquidos ou sólidos ainda não foi realizada (STELMACHOWSKI, 2011).

Além dos problemas mencionados acima na combustão do glicerol há dois problemas principais que são: os sais contidos neste devido ao catalisador e a emissão de acroleína.

Na destilação do glicerol e a geração de acroelina, devido a degradação térmica (KANH, 2002). A acroelina, além de ser um irritante das vias respiratórias (ANDRADE *et al.*, 2002), pode polimerizar durante o processo.

A acroleína é liberada para o meio ambiente por meio de processos de fabricação industrial e nas emissões de processos de combustão, incluindo fumo de tabaco, incêndios florestais e o escape dos motores de combustão interna. Também tem sido detectada em melão de cana, carne de porco salgada e fermentada, no odor de alguns peixes cozidos, no material volátil que solta do pão branco, nos componentes voláteis do peito de frango, no aroma de uma variedade de amora madura e nos vapores durante o aquecimento de gorduras e óleos vegetais (HSDB, 2003; MATURANA 2011).

A combustão incompleta dos combustíveis nos processos de fabricação representa a maior fonte de emissões de acroleína para atmosfera (EPA, 2003). A acroleína também conhecida como acrol aldeído, aldeído acrílico, alil aldeído etileno aldeído, 2-propenal, e prop-2-em-1-al. Os nomes comerciais incluem aqualin, aqualine, biocide, magnacidade, B magnacidade e slimicide (GHILARDUCCI, 1995).

Em relação à combustão do glicerol, observa-se que este quando aquecido entre 280 e 300 °C, há formação da acroleína mas este valor é bem baixo, pois a queima do glicerol ocorre bem acima desse valor. (DAF, 2011; QUÍSPE, 2013). Além disso, emissões de acroleína reportada por Maturana (2011), de 214 ppbv (partes por bilhão por volume), são valores bem baixos e não oferecem riscos para a população.

O processo de purificação do glicerol mais empregado é a destilação a pressão reduzida. Tal método de purificação permite um material com mais de 99% de pureza. Entretanto, fazer o processo de destilação duas vezes (glicerol bidestilado), demanda um alto custo de energia, uma vez que a glicerina pura possui uma elevada viscosidade cinemática ( $0,0014 \text{ m}^2/\text{s}$ , a 20°C), e um elevado ponto de ebulição (290°C) (BATISTA, 2008).

O glicerol bruto obtido mediante ao processo de transesterificação apresenta cerca 40% a 90% de glicerol em sua mistura (QUINTELLA, 2010). Para a obtenção do glicerol demetilado, ou semi-refinado, ou glicerol comercial, é necessário fazer o tratamento do glicerol bruto a fim de retirar grande parte dos sais, álcool, água e impurezas presentes no mesmo.

Diversos são os tratamentos dados ao glicerol bruto, sempre com o intuito de aumentar a concentração de glicerol na mistura, eliminando às impurezas e aproveitando parte da água e álcool utilizados na reação.

Pode-se submeter ao glicerol bruto a evaporação flash, seguida de filtração e adição de produtos químicos. A evaporação flash retira grande parte do álcool por ser mais volátil, enquanto que a filtração e adição de produtos químicos reagem com as impurezas. O glicerol obtido apresenta forma sempre líquida e teor de glicerol de cerca de 80% a 90% (THOMPSON, 2006; HESS, 2007).

Utiliza-se também para o tratamento do glicerol bruto a acidulação com ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Estes ácidos neutralizam os vestígios de catalisador e causam a hidrólise do sabão presente no glicerol, formando sais insolúveis, e com isso, gerando a separação da mistura em duas ou mais fases, removíveis através de decantação e filtração (VAN GERPEN, 2004; SWEARINGEN, 2006). Sendo este segundo método utilizado para a purificação do glicerol bruto analisado neste trabalho, este método será abordado com mais detalhes no próximo capítulo.

O tratamento posterior dado ao glicerol demetilado visa obter a glicerina refinada, com grau de pureza acima de 99,5% (°USP); utilizada pela indústria farmacêutica, de alimentos, cosméticos e higiene. O tratamento para obter este alto grau de pureza é complexo e de alto custo envolvendo a retirada de sais, ácidos graxos e impurezas restantes através de filtração por membranas, osmose reversa, destilação e secagem (MATURANA, 2011).

O uso comercial do glicerol está intimamente ligado ao seu grau de pureza, este deve ser superior a 95% (HÁJEK, 2010; MANOSAK, 2011). O glicerol bruto, com alto teor de impurezas era vendido em 2008 a R\$ 105,00/ton., o glicerol bidestilado, com pureza de 96%, a R\$ 2100/ton. e a glicerina farmacêutica (grau °USP) com 99,7% de pureza a R\$ 2500/ton.a no mercado brasileiro (BEATRIZ *et al.*, 2011).

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL**

### **3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA (IR-ATR)**

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica e inorgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular.

O glicerol é um material orgânico, as abordagens serão feitas a respeito de materiais orgânicos. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, esta situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (FIGUEIRA, 2012).

É importante ressaltar que esta análise é qualitativa e não quantitativa, tendo em vista a imprecisão da quantidade de amostra analisada.

Neste trabalho realizou-se a experiência de infravermelho com o Acessório de Refletância Total Atenuada (ATR *attenuated total reflectance*).

A espectroscopia de reflexão interna é uma técnica não destrutiva que permite a obtenção de espectros Infravermelho de amostras difíceis de serem manipuladas, como sólidos pouco solúveis, pós, pastas filmes, adesivos, e outros (SKOOG *et al.*, 2009).

### **3.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

O desenvolvimento da TG moderna foi impulsionado pela determinação do raio de estabilidade de vários precipitados utilizados na análise química gravimétrica. Este aspecto alcançou seu apogeu sob Durval (1963), quem estudou mais de mil destes precipitados e desenvolveu um método analítico automatizado baseado na TG.

São inúmeras as vantagens de uma análise térmica, onde a amostra pode ser estudada numa larga faixa de temperatura usando várias temperaturas programadas, quase todas as formas

físicas de amostras podem ser utilizadas (sólido, líquido e gel), são necessárias pequenas quantidades da amostra (0,1µg – 10mg) (WENDLANDT, 1985).

É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos (MACHADO, 2008).

Os compostos analisados são:

- Umidade;
- Materiais Voláteis;
- $C_{\text{fixo}}$ ;
- Resíduos (cinzas).

Onde estes compostos perdem massa mediante o aumento da temperatura, respectivamente, sendo cada um com uma faixa característica assim tornando fácil a identificação no gráfico a identificação de cada um (WENDLANDT, 1985).

O equipamento utilizado nesta análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma micro balança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

### **3.3.3 ANÁLISE ELEMENTAR**

A composição do combustível é essencial para avaliar teoricamente a combustão e determinar estequiometricamente as condições mais adequadas para a queima do combustível. Uma análise dos produtos resultantes após a combustão também é essencial para poder fazer balanços térmicos e também identificar a quantidade e tipo de substâncias liberadas para o meio ambiente.

Análise química elementar de uma amostra de combustível define o conteúdo, em percentagem de massa ou volume, dos elementos que formam parte da composição química do combustível, ou seja, carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, umidade, cinzas e outros componentes de menor importância (HENRÍQUEZ, 2012).

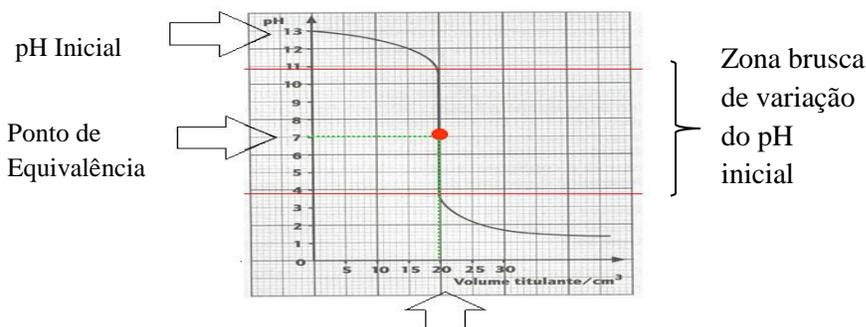
Os principais elementos químicos presentes na composição da maioria dos combustíveis comerciais são o carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). Destes, o carbono, hidrogênio e enxofre são elementos que oxidam na presença de oxigênio e são responsáveis diretos da qualidade do combustível. O enxofre, embora seja um elemento combustível, a sua presença é indesejada devido a que contribui na formação de substâncias tóxicas e corrosivas. Da mesma forma, a presença de nitrogênio contribui para a formação de óxidos de nitrogênio que é um elemento altamente poluente. Também, tanto o oxigênio quanto o nitrogênio presente na composição do combustível, diminuem a quantidade de calor liberada durante a reação de combustão.

### 3.3.4 TITULAÇÃO

A titulação é um procedimento que visa determinar a concentração de uma solução, fazendo-a reagir com outra solução de concentração conhecida. Assim, a titulação é uma aplicação importante de misturas de soluções que reagem entre si.

De um modo geral, o ponto final de uma titulação pode ser detectado mais facilmente pelo exame da curva de titulação e sua primeira e segunda derivadas (MENDHAM *et al.*, 2002). Nas curvas de titulação que possuem simetria, o ponto de inflexão coincide com o ponto final da titulação. Normalmente, curvas de titulação de ácido forte com base forte apresentam simetria, enquanto titulações de ácidos fracos com base forte, ou vice-versa, não apresentam simetria em suas curvas (COSTA, 1989).

Na Figura 3.7 está representada a curva de titulação com os pontos importantes na titulometria.



Volume de titulante gasto até o ponto de equilíbrio.

Figura 3.7 – Curva de titulometria com os principais pontos (TÓRRES, 2010).

## Capítulo 4

# ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO GLICEROL

Neste capítulo é abordado as análises físico-químicas, para o glicerol bruto, glicerol neutralizado (depois da eliminação dos sais minerais) e glicerina pura (USP), esta última com a finalidade de realizar uma comparação adequada.

A caracterização realizada neste trabalho foi do glicerol bruto, obtida da planta de Biodiesel “SP-Bio” localizada em Sumaré, São Paulo.

A caracterização química realizada quantificou e/ou qualificou quanto aos grupos funcionais (Espectroscopia Infravermelha), umidade, voláteis, resíduos (Análise Termogravimétrica), análise elementar, viscosidade e poder calorífico. Os dados obtidos foram comparados com o Glicerol °USP e durante esse processo realizou-se a neutralização (purificação do glicerol bruto) que corresponde a retirada dos sais. Também foi realizada a caracterização química do glicerol neutralizado, mas devido a pouca quantidade de amostra não se pode realizar a viscosidade e a tensão superficial deste.

As experiências realizadas descritas neste capítulo servem para analisar as propriedades físico-químicas do glicerol bruto e neutralizado, para posteriormente analisar as propriedades termoquímicas como a determinação da temperatura adiabática de chama, entalpia de formação, razão ar combustível. Para todas as experiências realizadas usou-se uma balança analítica, onde sua precisão é de quatro casas decimais.

As experiências foram realizadas nos laboratórios de Química de Recursos Energéticos e Meio Ambiente (QUIREMA), Processos Físicos, Químicos de Antioquia (PFA), Departamento de produção animal, todos estes pertencentes à Universidade de Antioquia (Ueda), na Colômbia.

## 4.1 METODOLOGIA

### 4.1.1 ELIMINAÇÃO DOS SAIS (NEUTRALIZAÇÃO)

Esta experiência foi realizada da seguinte maneira:

A amostra foi pesada e pré-aquecida a uma temperatura de 30 °C, por alguns minutos, para diminuir a viscosidade. Depois foi adicionado metanol com 70% a mais do volume da amostra e seguidamente foi adicionado ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), cuja a concentração é de 95 a 97%, em pequenas quantidades até atingir um pH de 5-6 (Figura 4.1).

Massa da amostra = 36,6 g

Onde se adicionou metanol na amostra no valor de 120,5 g.



Figura 4.1 - Aquecimento do glicerol e adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Na Figura 4.2 observa-se a filtração do glicerol a vácuo.

Na Figura 4.3 se apresenta dois filtros diferentes (Advantec  $\text{N}^{\circ}2$ ), onde o primeiro com poros maiores (filtro menor), o segundo (filtro maior) com poros menores, este é usado duas vezes, para a devida retenção do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).



Figura 4.2 - Filtragem do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Figura 4.3 - Filtros utilizados para retenção do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Finalmente depois desta etapa a amostra foi levada para o equipamento da Buchi Switlerlance (Figura 4.4), para remover o metanol (Figura 4.5), por 30 minutos aproximadamente à uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . O resultado foi o glicerol purificado com óleos, como por exemplo, biodiesel, triglicérides entre outros (Figura 4.6).



Figura 4.4 – Equipamento (BUCHI Switlerlance) para retirada do metanol do glicerol.



Figura 4.5 - Metanol retirado da amostra.



Figura 4.6- Glicerol neutralizado com duas fases, glicerol mais puro na parte inferior e óleos mais densos na parte superior.

Com esta neutralização foram feitas análises físico químicas para uma comparação com o glicerol bruto e a glicerina pura.

#### **4.1.2 CALCINAÇÃO DAS CINZAS**

Para esta análise usou-se dois recipientes de tamanhos diferentes, massa das amostra antes e depois da calcinação para quantificar as cinzas.

Antes da calcinação:

- Massa do Recipiente 1 = 18,7484g
- Massa da amostra no recipiente 1 = 2,4226g
- Massa do Recipiente 2 = 35,937g
- Massa da amostra no recipiente 2 = 2,9618g

Os recipientes (Figura 4.7) foram enviados para uma placa de aquecimento (Velp Scientifica) com a finalidade de fundir amostra uma temperatura de aproximadamente 29 °C (Figura 4.8).



Figura 4.7- Recipientes com amostras de glicerina no equipamento aquecendo até a fundição

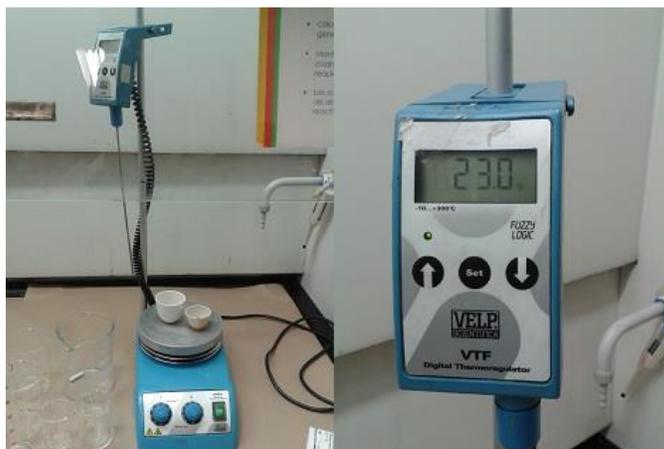


Figura 4.8 - Equipamento (Velp Scientifica).

As amostras foram levadas para um forno para a calcinação a uma temperatura de 750 °C por 10 minutos (Figura 4.9), após esta etapa esperou-se durante 10 horas para o esfriamento. Depois estas amostras foram pesadas e fazer os cálculos de porcentagem em Massa das cinzas do glicerol bruto.



Figura 4.9 – Forno para calcinação.

Depois da calcinação as massas das amostras foram os seguintes:

- Massa da amostra com o recipiente 1 = 18,8343g
- Massa da amostra com o recipiente 2 = 36,0411g

A Equação 4.1 demonstra como foi realizado o cálculo de calcinação e a Equação 4.2 o desvio.

$$\% \text{ massa de cinza} = \left( \frac{\text{Massa do recipiente}_{\text{antes}} - \text{Massa do recipiente}_{\text{depois}}}{\text{massa da amostra}} \right) 100 \quad (4.1)$$

$$\bar{X} = \frac{\% \text{ Cinza}_{\text{recipiente 1}} + \% \text{ Cinza}_{\text{recipiente 2}}}{2} \quad (4.2)$$

### 4.1.3 QUANTIDADE DE METANOL

Para analisar a quantidade de metanol presente no glicerol, foi realizada uma pesagem antes da experiência da remoção do metanol e depois.

A experiência consiste em pré-aquecer o glicerol, assim evaporando todo metanol, para depois pesar esta amostra.

Antes:

- Massa total (recipiente, agitador e amostra) = 54,456 g

Depois:

- Massa total (recipiente, agitador e amostra) = 54,0405 g.

A Equação 4.3 fornece a % em Massa do metanol presente na amostra.

$$\% \text{ massa} = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) 100 \quad (4.3)$$

### 4.1.4 TITULAÇÃO

Nesta experiência foram usados três recipientes iguais, mas com quantidades diferentes de glicerol (Figura 4.10). Inicialmente a análise seria realizada com duas amostras, mas com os resultados percebeu-se pouco conteúdo de catalisador, onde a titulação foi realizada para obter o pH do catalisador e do sabão presentes na amostra. Para verificação optou-se por utilizar uma quantidade maior de amostra e repetir a experiência (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Massa das amostras para a titulação.

	<b>Massa (g)</b>
<b>Amostra 1</b>	2,1677
<b>Amostra 2</b>	2,1045
<b>Amostra 3</b>	7,0124



Figura 4.10 – Amostras para titulação.

Devido ao tempo armazenamento (5 meses) foi necessário pré-aquecer o glicerol na placa (Velp Scientifica), a uma temperatura de 29 °C por 2 minutos aproximadamente para diminuir a viscosidade. A seguir misturou-se com uma grande quantidade de água destilada e uma pequena quantidade de propanol, (quantidades inexatas, até atingir uma mistura em uma quantidade de amostra razoável para experiência, no mínimo 60 ml), após este procedimento a amostra foi enviada para o equipamento de titulação, onde se agitou em média de 20 a 30 minutos para obter os resultados de pH do catalisador e do sabão (Figura 4.11).



Figura 4.11 - Equipamento de titulação. (Metrohm)

Foram realizados dois cálculos, pois na titulação primeiramente o  $H^+$  reagem com o catalisador metóxido de sódio ( $NaOH$ ) gerando (cloreto de sódio)  $NaCl$ . Quando não há mais  $NaOH$  o  $H^+$  reage com o sabão, gerando  $RCOOH$ .

O equipamento fornece o pH para cada amostra analisada, tanto para o catalisador como para o sabão.

Utilizou-se as Equações 4.4 e 4.5 para o cálculos (% em Massa) do catalisador ( $\text{NaOH}$ ), e do sabão ( $\text{KCOON}_a$ ), respectivamente.

$$\% \text{ massa} = \left( \frac{C_{\text{HCl}} V_1 M_{\text{NaOH}}}{1000 m_{\text{amostra}}} \right) 100 \quad (4.4)$$

$$\% \text{ massa} = \left( \frac{C_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) M_{\text{sabão}}}{1000 m_{\text{amostra}}} \right) 100 \quad (4.5)$$

Onde:

$C_{\text{HCl}}$  : Concentração de ácido clorídrico ;

$V_1$ : Valor da acidez coletada do catalisador;

$V_2$ : Valor da acidez coletada do sabão;

$M_{\text{NaOH}}$ : Massa molar do hidróxido de sódio;

$M_{\text{sabão}}$ : Massa molar do sabão;

$m_{\text{amostra}}$ : Massa da amostra.

#### 4.1.5 ANÁLISE ELEMENTAR

Esta análise consiste em quantificar os componentes químicos presentes no glicerol bruto, como carbono (C), oxigênio ( $\text{O}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), e enxofre (S) e hidrogênio (H).

A quantidade de amostra utilizada foi de 200 mg.

O cromatógrafo utilizado é dividido em três partes, onde a primeira é feita a quantificação de C e H, depois analisa-se os gases da combustão para determinar o N<sub>2</sub> onde se utiliza o gás inerte (Hélio), e na terceira a uma temperatura de 1200 °C, para a determinação do S, à partir do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Figura 4.12). A quantidade de oxigênio é obtida ao subtrair de 100 a soma dos elementos químicos presentes no glicerol expressado em porcentagens.



Figura 4.12 – Equipamento (Leco – TRU Spec-Micro) para análise elementar.

#### **4.1.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

Esta análise (análise imediata) consiste em quantificar a umidade, voláteis e C<sub>fixo</sub> e resíduos (cinzas).

Como o glicerol é um material orgânico a experiência foi realizada da seguinte maneira: uma quantidade muito pequena foi colocada no suporte de uma platina e como este suporte já foi utilizado muitas vezes colocou-se também outro recipiente de quartzo para assegurar que não houvesse interferência no procedimento (Figura 4.13), foi feita a calibragem do equipamento, que consiste em tarar para a obtenção da massa da amostra (Figura 4.14).

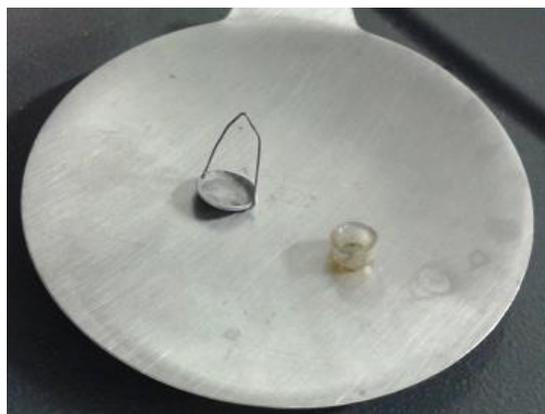


Figura 4.13 - Recipiente para amostra, a esquerda de platina e a direita de quartzo.



Figura 4.14 - Equipamento (Q500) para análise TGA.

Após a calibragem o massa da amostra de glicerol bruto foi de 36,076 mg e o glicerol puro 56,994 mg e o neutralizado de 59,6292 mg. Esperou-se por 20 min aproximadamente para a retirada do ar de dentro do equipamento, pois se trabalhou inicialmente com  $N_2$  e posteriormente com ar, ambos com fluxo de 60 ml/min. Para materiais inorgânicos o procedimento é diferente, pois pode-se injetar outros gases também como  $CO_2$  e  $O_2$ .

A experiência decorre em média de 66 min após o tempo de espera, e há necessidade da máquina esfriar até a temperatura ambiente para a coleta de dados.

A configuração da máquina foi realizada da maneira descrita em baixo, devido ao material e para obter uma alta resolução.

1. Injetando apenas  $N_2$ :
  - i. Aquecimento 40 °C/min até 120 °C,

- ii. Mantém-se isotérmico por 12 min,
  - iii. Aquecimento 40 °C/min até 800 °C,
  - iv. Mantém-se isotérmico por 10 min,
2. Injetando Ar:
- i. Mantém-se isotérmico e Combustão por 25 min.

#### 4.1.7 ANÁLISE INFRAVERMELHO (IR-ATR)

A análise de infravermelho é utilizada para qualificar os grupos funcionais existentes na amostra, mas não quantificar, pois não há precisão na quantidade de amostra analisada. Há dois procedimentos distintos que são para matérias orgânicas e inorgânicas. Pode ser realizada por absorção ou emissão de raios ultravioletas, neste caso absorção.

É realizada a temperatura ambiente, mas o equipamento é sensível a humidade por isso é necessário utilizar sacos de sílica-gel retirar de humidade em volta do equipamento (Figura 4.15).



Figura 4.15 - Equipamento (Thermo Scientif) utilizado para análise IR-ATR.

O detector dos grupos funcionais trabalha a uma temperatura muito baixa, há necessidade de colocar nitrogênio líquido, aproximadamente 1 litro, para que se possa realizar a experiência.

A configuração do equipamento é realizada mediante as condições recomendadas pelo fabricante, cuja irá garantir a melhor análise para cada tipo de material. Esta é descrita em baixo:

- i. Número de scans: 32
- ii. Resolução (Escala): 4
- iii. Gain (Alcance): Autogain
- iv. Abertura: 32

Para iniciar a coleta de dados faz-se um background sem amostra para calibrar, para iniciar a experiência, o tempo é 2 minutos.

#### **4.1.8 PODER CALORÍFICO**

Esta experiência foi realizada no laboratório de Análises Químico e Bromatológico, no Departamento de Produção Animal na Faculdade de Ciências Agrária, na Universidade de Antioquia (Colômbia). Foi determinado o PCS do glicerol bruto, neutralizado e do glicerol USP. Estima-se que o PCI é 80% do PCS, mas este valor será comparado com a fórmula empírica de Mendeleev descrita no próximo capítulo.

A massa da amostra do glicerol bruto é de 5,05 g., glicerol neutralizado 5,07 e da glicerina pura é de 4,98 g.

A experiência foi realizada segundo a ISO 9831/1998 referente à calorimetria. E o calorímetro é o da Ika Werk.

Esta norma específica um método para a determinação do PCS de produtos alimentícios, produtos de origem animal ou vegetal analisa o valor calórico da substância em questão.

O resultado obtido por este método é o poder calorífico bruto (PCS) da amostra de teste a um volume constante, a água dos produtos de combustão condensados sendo os líquidos à temperatura calorímetro.

#### 4.1.9 VISCOSIDADE DINÂMICA

Análise de viscosidade dinâmica ou absoluta foi realizada na Universidade de Antioquia, mas pelo Grupo de Coloides e realizou-se da seguinte forma:

- Dois testes com duas amostras de glicerina pura e glicerol bruto;
- Tipo de análise realizada: Curva de fluxo (Viscosidade (Pa.s) vs. Taxa de cisalhamento (1/s));
- Equipamento: Reometro MALVERN;
- Modelo: Bohlin Gemini HR nano;
- Acessórios utilizados: Pratos paralelos PP-55;
- Temperatura da análise:  $50 \pm 0,1$  °C.

De porte da curva de fluxo, a viscosidade dinâmica é obtida pela tangente desta, ou seja, pela Equação 4.6.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.6)$$

Onde:

$\tau$  : Tensão superficial [Pa],

$\mu$  : Viscosidade dinâmica [Pa s],

$\dot{\gamma}$ : Taxa de Cisalhamento [1/s].

Com o valor da viscosidade dinâmica é possível calcular a viscosidade cinemática (Equação 4.7), cuja é de suma importância para atomização de um fluido por exemplo.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.7)$$

Onde:

$\nu$ : Viscosidade cinemática [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],

$\rho$ : Massa específica [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

#### **4.10 TENSÃO SUPERFICIAL**

Análise de tensão superficial [ $\text{mN}/\text{m}$ ], também foi realizada na Universidade de Antioquia, mas pelo Grupo de Coloides e realizou-se da seguinte forma:

- Três testes com cada amostra de cada tipo de glicerol (bruto e glicerina pura);
- Equipamento: Tensiometro automático KRÜSS;
- Modelo: K12;
- Acessórios utilizados: Placa de Wilhelmy;
- Temperatura das análises:  $(50,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

Todos os resultados destas análises são apresentados no capítulo 7.

## Capítulo 5

# TERMODINÂMICA DA COMBUSTÃO DO GLICEROL

Neste capítulo são calculados parâmetros termoquímicos dos diferentes tipos de gliceróis abordados nos capítulos anteriores. Assim pode-se obter a relação ar combustível (AC), temperatura adiabática de chama ( $T_{ad}$ ), entalpia de combustão ( $h_c$ ) e entalpia de formação ( $\bar{h}_f^o$ ), poder calorífico superior e inferior (PCS e PCI) a partir da composição química dos combustíveis. Assim como as taxas de emissões do  $CO_2$  e  $SO_2$  para cada combustível.

### 5.1 COMBUSTÍVEL

Definimos combustível como uma substância química que, quando em contato com um oxidante, pode produzir uma reação exotérmica, ou seja, uma reação que libera energia na forma de calor. Compostos formados por carbono e hidrogênio são tipicamente considerados bons combustíveis. Contudo, na maior parte das vezes, carbono e hidrogênio se apresentam acompanhados de outros elementos, como enxofre, nitrogênio e mesmo oxigênio, além de pequenas quantidades de metais como vanádio e sódio. Sob certas condições, ferro, alumínio e outros compostos podem entrar na composição de combustíveis de aplicação particular, como em motores foguete, por exemplo, (TURNS, 2000).

Para que uma dada substância seja considerada um combustível industrial, ela precisa:

- a) Existir em grandes quantidades;
- b) Possuir baixo custo;
- c) Ser aplicável no processo industrial em consideração.

Além disso, um combustível pode conter uma porção incombustível, que não fornece calor durante a combustão. Esta porção é composta de umidade e cinzas. Em carvões minerais, por exemplo, o teor de umidade varia de 1 a 50 % e o teor de cinzas de 2 a 30 % (HENRÍQUEZ, 2012). O combustível será de melhor qualidade quanto menor forem seus teores de umidade e cinzas.

Diversos fatores afetam a seleção de um combustível. Além dos três anteriormente mencionados (disponibilidade, custo e aplicabilidade), a eficiência do processo, as características de formação de poluentes, a facilidade de controle, a presença de impurezas como cinzas e a facilidade de transporte são fatores importantes que devem ser considerados.

O conhecimento da estrutura química de um combustível ou seus componentes é importante porque fornece muitas propriedades químicas e termodinâmicas de interesse, como já havia mencionado no capítulo 4. Devido a estes motivos interessou-se a caracterização do glicerol, onde esta foi descrita nos capítulos 3 e 4 e seguidamente assim podendo fazer uma análise termoquímica da reação de combustão mais minuciosa dos diferentes tipos de gliceróis puros e/ou misturados.

## **5.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA COMBUSTÃO**

Através da conservação de massa, utiliza-se uma reação química simples para calcular a quantidade de oxidante necessária para a ocorrência de uma combustão completa de uma dada quantidade de combustível por unidade de tempo, o que define a potência térmica de um equipamento.

A combustão é uma reação química entre um oxidante e um comburente que pode ocorrer de forma rápida ou lenta. A oxidação rápida está acompanhada de liberação de calor e produção de luz, enquanto a lenta transcorre com um pouco de calor e sem luz. As aplicações de engenharia recaem nas primeiras destas formas. Este processo caracteriza-se por uma reação exotérmica. Em geral, os elementos químicos nos combustíveis responsáveis pela liberação de calor são carbono, hidrogênio e enxofre (TURNS, 2000).

O termo combustão completa é usado para descrever a reação ideal de combustão, quando todo carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), todo hidrogênio para água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e todo enxofre para dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Considera-se, também, para efeito de cálculo envolvendo balanços, que todo o nitrogênio presente no combustível apareça nos produtos de combustão como nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) (CARVALHO, 2007).

Na maior parte das aplicações de combustão, o oxidante é o ar atmosférico, cuja composição volumétrica aproximada é 78,08 % de nitrogênio, 20,95 % de oxigênio, 0,93 % de argônio, 0,03 % de dióxido de carbono e 0,01 % de outros gases (neônio, hélio, metano, etc) (PERRY, 1973). Neste trabalho para fins de cálculo envolvendo balanços entre reagentes e produtos, considerou-se o ar como tendo 21 % em volume de oxigênio e 79 % de nitrogênio.

Para garantir a combustão completa é necessária uma quantidade mínima de oxidante. Quando o oxidante é o ar é chamado de ar teórico. Se a quantidade de oxidante fornecida for igual à quantidade estequiométrica, a combustão é chamada de estequiométrica, se a quantidade de oxidante for maior é chamada de pobre, e se for menor é chamada de rica.

Em aplicações industriais, excesso de ar, definido como um percentual acima da quantidade estequiométrica de ar é quase sempre necessário para completar as reações do processo real de combustão.

Para combustíveis gasosos, fornece-se um excesso de ar em torno de 1 a 2 %, enquanto que, para combustíveis líquidos, entre 5 e 10 %. Para combustíveis sólidos, como carvão não pulverizado, o excesso de ar pode chegar a mais de 25 % . Em processos de incineração, é comum se trabalhar com excessos de ar acima de 100 % (DEMPSEY, 1993).

No processo de combustão industrial é praticamente impossível obter uma combustão completa sem que se tenha um excesso de ar, devido não se conseguir uma homogeneização perfeita entre o ar e o combustível. A combustão estequiométrica seria o ideal, pois não se perderia calor para o aquecimento do excesso de ar (SERFATY, 2013).

Resumindo, para se conseguir uma combustão completa, com chama estável e curta, e baixo excesso de ar é fundamental a uma boa mistura combustível-ar e conseguir a turbulência

adequada. Em combustíveis líquidos, para se conseguir uma boa mistura, deveremos ter antes boa atomização e vaporização. Por esta razão é mais complicado a combustão de líquidos.

### 5.2.1 RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL (AC)

Depende unicamente da relação H/C do combustível, e quanto maior esta for (mais H e menos C), maior será a necessidade de ar para a mesma massa de combustível.

Devido à ineficiência na fase de mistura do combustível com o ar, nem todo o ar estequiométrico irá participar da reação de combustão, pois não estará intimamente misturado com o combustível, assim a combustão será incompleta levando à formação de CO e fuligem (C não queimado).

Para evitar esta combustão incompleta, costuma-se operar na prática com uma quantidade adicional de ar, acima da necessidade estequiométrica, que chamamos de porcentagem de excesso de ar.

A Equação 5.1 apresenta o cálculo da relação Ar Combustível.

$$AC = \frac{m_{ar}}{m_{comb}} = \frac{(\text{números de mols} * \text{Massa Molecular})_{ar}}{(\text{números de mols} * \text{Massa Molecular})_{comb}} \quad (5.1)$$

Como já foi visto a operação de um forno sem excesso de ar é indesejável, pois levaria à combustão incompleta, por ser impraticável a homogeneização perfeita entre o ar e o combustível. A combustão incompleta apresenta as seguintes desvantagens (SERFATY, 2013):

- O combustível não libera todo o calor possível de fornecer, ou seja, é desperdiçado o calor da combustão do CO a CO<sub>2</sub>, o que leva a um maior consumo do combustível;
- A presença do CO e O<sub>2</sub> nos gases de combustão pode provocar a queima retardada do CO à CO<sub>2</sub>, o que poderá provocar altas temperaturas em locais não desejáveis.

Por outro lado, o excesso de ar desnecessário também é indesejável, pois quanto maior for a quantidade de ar aquecida pela chama, menor será a temperatura resultante na mesma, o que leva a uma menor troca de calor por radiação e como consequência, diminui a eficiência do forno (fração do calor liberado na combustão, que é aproveitado), além de reduzir a capacidade do mesmo.

Outro ponto relevante para este estudo da combustão é a turbulência, o fator mais difícil de ser obtido e é necessária para assegurar uma boa mistura combustível-ar, forma de chama e queima completa do combustível.

Segundo Serfaty (2013), para se conseguir boa combustão devemos ter:

- 1) Atomização do combustível;
- 2) Vaporização do combustível;
- 3) Mistura ar - combustível.

Consequências de ineficiência nestas fases geram:

- Nebulização que tem como consequência: gotejamento, coqueamento no maçarico, fagulha, vaporização deficiente.
- Na mistura ocorre uma combustão incompleta, formação de CO, formação de fuligem, chama comprida e oscilante, excesso de ar desnecessário.

A quantidade de excesso de ar é importantíssima também, pois influencia diretamente nas emissões de CO, NO<sub>x</sub>. A dificuldade da análise e do controle do processo de combustão real, é devido ao fato que o coeficiente de excesso de ar afeta a eficiência e os níveis de emissões de maneiras diferentes e inversamente proporcionais.

A Figura 5.1 apresenta a relação da eficiência da combustão com a relação AC. A eficiência da combustão depende mais do método operacional; dos queimadores e equipamentos auxiliares. De fato, a eficiência do processo de combustão está ligada à precisão de ajuste do excesso de ar de combustão.

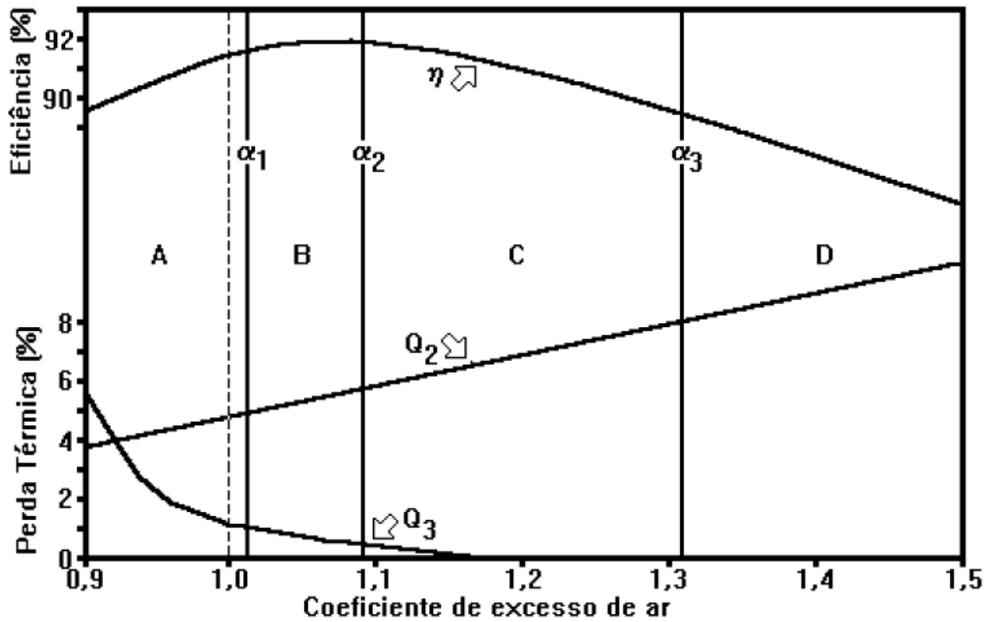


Figura 5.1 - Influência da eficiência da combustão pela relação AC (PINHEIRO,1995).

Um grande excesso de ar é indesejável, porque diminui a temperatura da chama e aumenta as perdas de calor devido a entalpia dos gases efluentes ( $Q_2$ ). A perda devida à combustão incompleta é  $Q_3$ .

A eficiência máxima obtida pela minimização de  $Q_2+Q_3$ . Estas perdas de energia são funções da composição e temperatura dos produtos da combustão, isto é, pelo excesso de ar.

Para simplificar, o efeito do coeficiente de excesso de ar ( $\alpha$ ) nas Figuras 5.1 e 5.2. Será analisado em quatro faixas (CONSIDINE, 1977). Já a relação entre as taxas de emissões com a relação AC é apresentado na Figura 5.2.

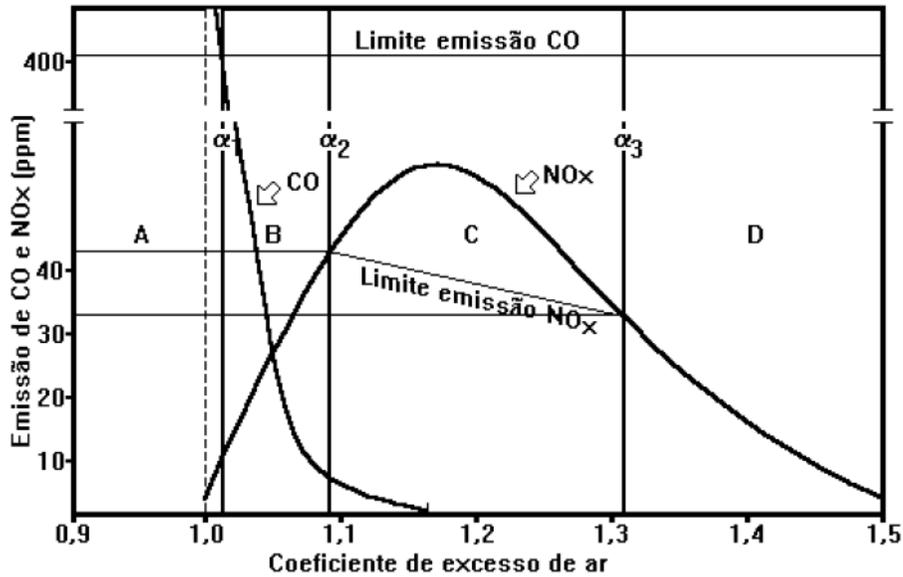


Figura 5.2 - Influência da relação AC com as emissões de NO<sub>x</sub> e CO (PINHEIRO,1995).

A faixa A com excesso de ar inferior a  $\alpha_1$ , não é aceitável, porque o teor de CO nos produtos da combustão excede os limites. Entre  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  (faixa B) tem-se uma combustão quase completa e um baixo  $\alpha$ . Esta faixa é a ideal devido às baixas emissões de NO<sub>x</sub> e CO e alta eficiência da combustão (PINHEIRO,1995).

Na faixa C, os níveis de missões de NO<sub>x</sub> excedem os limites da norma e a operação é possível com equipamentos de tratamento dos gases efluentes. Na faixa D, os níveis de CO e NO<sub>x</sub> encontram-se dentro dos limites, mas a eficiência é baixa (PINHEIRO,1995).

### 5.2.2 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

A temperatura adiabática de chama é a temperatura máxima que podem alcançar os gases de combustão, calculada assumindo-se que nenhuma energia do sistema de combustão é transmitida para o meio exterior. Pela Primeira Lei da Termodinâmica isto significa que a entalpia dos produtos é igual à entalpia dos reagentes da combustão (PÉREZ, 2007).

Na falta de interações de trabalho e de variações das energias cinéticas ou potencial, a energia química liberada durante um processo de combustão se perde como calor para a

vizinhança ou é usada internamente para elevar a temperatura dos produtos da combustão. Quanto menor for a perda de calor, maior será a elevação da temperatura. No caso limite de nenhuma perda de calor para a vizinhança a temperatura dos produtos atinge o máximo, que é denominado temperatura teórica de chama ou adiabática de chama da reação (CENGEL, 2007).

Segundo Cengel (2007), o valor da  $T_{ad}$  depende:

- a) Estado dos reagentes;
- b) Grau de conclusão da reação;
- c) Quantidade de ar usada.

Para um combustível específico em um estado especificado, queimado com ar a um estado especificado também, a temperatura teórica de chama atinge seu valor máximo quando ocorre a combustão completa com a quantidade de ar teórica (CENGEL, 2007).

A temperatura de chama adiabática normalmente é maior que 1727 °C (2000 K). Devido à transferência de calor para os materiais dos processos e para a própria câmara de combustão, a temperatura de chama de combustíveis líquidos encontra-se em torno de 1127 a 1627 °C (1400 a 1900 K) (PÉREZ, 2007).

Existem baixas temperaturas adiabáticas de chama, como por exemplo, em condições de misturas ultra-pobres ou ultra-ricas. Essas condições resultam em uma baixa temperatura característica de menos de 1600 K, que propicia emissões ultrabaixas de  $NO_x$  e CO (BAECELLOS *et al.*, 1993).

### **5.2.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO ( $\bar{h}_f^o$ ) E ENTALPIA DE COMBUSTÃO ( $\bar{h}_c$ )**

No processo de combustão, a entalpia da reação geralmente é chamada de entalpia de combustão ( $\bar{h}_c$ ), que representa a quantidade de calor liberada durante um processo de

combustão em regime permanente, quando 1 kmol (ou 1 kg) de combustível é queimado completamente em temperatura e pressão especificadas (CENGEL, 2007).

A entalpia de combustão é uma propriedade muito útil para a análise de processos de combustão dos combustíveis, mas apenas para reações de combustão completas (CENGEL, 2007).

Outra propriedade fundamental para representar a energia química de um elemento ou um composto em algum estado de referência é a Entalpia de Formação ( $\bar{h}_f^\circ$ ), que pode ser definida como uma entalpia de uma substância em um estado especificado devido a composição química (CENGEL, 2007).

As entalpias de formação dos reagentes e dos produtos da reação de combustão representam a energia necessária para formar as substâncias dos reagentes e produtos a partir de um estado de referência, para o qual se atribui entalpia de formação nula. Este estado de referência corresponde ao estado em que os átomos da substância estão dispostos no estado mais comum encontrado na natureza. A temperatura necessita ser especificada porque a entalpia varia com a mesma. Convenciona-se que a temperatura de referência seja 25 °C. (CARVALHO, 2007).

Na Figura 5.3 observa-se a variação da entalpia de formação com a temperatura.

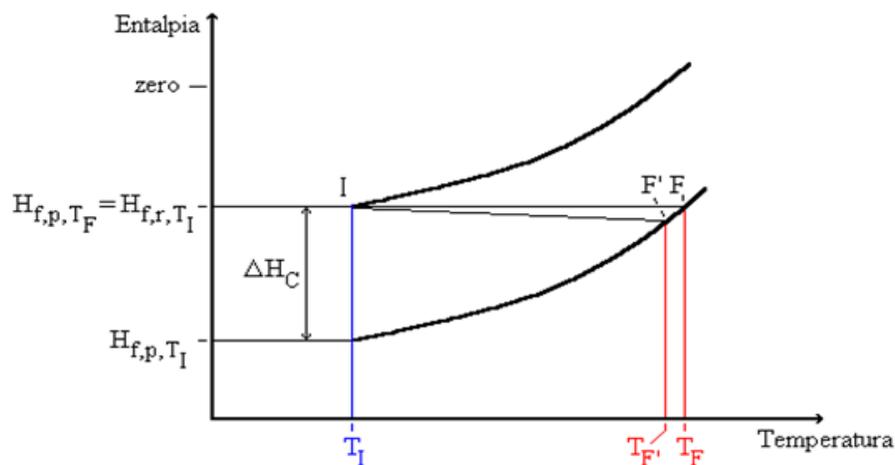


Figura 5.3 - Variação da Entalpia de formação com a temperatura (CARVALHO, 2007).

## **5.2.4 PODER CALORÍFICO**

Outra propriedade fundamental para a combustão e um parâmetro de suma importância para avaliar o combustível é o poder calorífico.

O poder calorífico de um combustível é um número positivo e igual ao módulo da entalpia de combustão (MORAN e SHAPIRO, 2002). É definido como a quantidade de calor liberada quando um combustível é queimado completamente em um processo de regime permanente e quando os produtos voltam ao estado dos reagentes (CENGEL, 2007). Ele é expresso em kJ/kg.

Na temperatura de referência, 25 °C, a água estiver no estado vapor nos produtos, aplica-se o termo poder calorífico inferior (PCI), enquanto que se a água estiver no estado líquido nos produtos, aplica-se o termo poder calorífico superior (PCS). A diferença entre o PCS e o PCI é o calor de vaporização da água. Em problemas de combustão, em geral a água encontra-se no estado gasoso nos produtos e, por conseguinte, deve-se usar o PCI em cálculos envolvendo balanço de energia.

O poder calorífico ou a entalpia de combustão de um combustível podem ser determinados com o conhecimento da entalpia de formação dos compostos envolvidos (CENGEL, 2007). Ou por fórmulas empíricas, conhecendo a composição do combustível em estudo.

## **5.3 EMISSÕES DA QUEIMA DO GLICEROL**

### **5.3.1 POLUENTES ATMOSFÉRICOS**

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA 03, de 28 de junho de 1990, define como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

- Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

- Inconveniente ao bem estar público;
- Danoso aos materiais, à fauna e à flora;

Prejudicial à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Carvalho Jr. e Lacava (2003) definem que os poluentes atmosféricos, além de terem um grande volume por unidade de massa, podem misturar-se com o ar ambiente e serem dispersos por correntes de ventos tornando-se de difícil controle.

De acordo com a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA, 2007) existem muitos esquemas de classificação podem ser usados de acordo com a variedade de poluentes.

Podem-se classificar os poluentes de acordo com sua origem em duas categorias:

- Primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão
- Secundários aqueles formados na atmosfera como produtos de alguma reação.

Outra forma de classificação é de acordo com o seu estado tal como: Gasoso, que comporta-se como o ar, uma vez difundido, não tende mais a se depositar em partículas, considerando que este parâmetro não é um composto químico definido.

A determinação da qualidade do ar está restrita a um grupo de poluentes, quer por sua maior frequência de ocorrência, quer pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. São eles: dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) (FEEMA, 2007).

Uma das características dos combustíveis derivados da biomassa é o elevado teor de oxigênio que resulta em uma baixa produção de material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT) e na ausência de óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) (MATURANA, 2011).

O glicerol é um produto de base biológica, renovável e biodegradável. Seu processo de produção está associado à indústria de refinação verde sendo de grande valor ambiental, além de favorecer a independência dos combustíveis fósseis (RAHMAT *et al.*, 2010). Seu uso, incluso a queima como combustível, globalmente não eleva as emissões de poluentes na atmosfera. Por isso, o uso do glicerol como combustível em processos industriais tem várias vantagens, na cogeração principalmente.

De acordo com Bohon *et al.* (2011), dependendo da matéria prima e do processo específico, o glicerol, subproduto da transesterificação de triglicerídeos (gorduras, óleos, ou lipídios) em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (FAME), podem conter significantes e variáveis quantidades de álcool em excesso, água, catalisador, e uma mistura de outros materiais orgânicos (sabão, gorduras e óleos não reagidos) coletivamente caracterizados como MONG.

Neste trabalho foram realizados os cálculos das emissões para o dióxido de carbono e dióxido de enxofre, pois ambos têm um alto potencial poluidor, e são uns dos principais gases causadores de efeito estufa.

## **5.3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS POLUENTES**

### **5.3.2.1 MONÓXIDO E DIÓXIDO DE CARBONO (CO), (CO<sub>2</sub>)**

O carbono presente nos combustíveis fósseis ou nos álcoois reage formando monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Se a combustão é completa, produz-se somente CO<sub>2</sub>; no entanto, se ela é incompleta aparece também nos gases da combustão o CO. O monóxido de carbono é um gás altamente venenoso, pois reage com a hemoglobina do sangue tornando-a incapaz de capturar oxigênio e transportá-lo para as células, afetando o funcionamento do coração, cérebro e músculos, prejudicando ainda principalmente as pessoas com enfermidades cardiovasculares. Em maiores concentrações produz dor de cabeça, desmaios, inclusive a morte (GARCIA, 2002).

O CO devido ao fato de não possuir odor, cor e nem sabor, é difícil notar sua presença no ar, o que aumenta a periculosidade.

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) não é um composto tóxico, mas é um dos principais agentes causadores do aquecimento global da terra (efeito estufa). Segundo Manahan (1993), o  $\text{CO}_2$  é responsável por cerca da metade da radiação infravermelha retirada da atmosfera. A radiação solar que chega do espaço atravessa a atmosfera terrestre e é refletida pelo solo. O  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera absorve e irradia a radiação infravermelha, evitando que este volte para o espaço. A energia dessa radiação é transferida para a atmosfera incrementando a temperatura (PÉREZ, 2007).

Segundo Turns (2000) e Carvalho (2003), a reação do carbono nos processos de combustão, visto de uma maneira simples, se realiza em dois passos: o primeiro, envolvendo a quebra de combustível para a formação de CO e o segundo que corresponde à oxidação final de CO para  $\text{CO}_2$ . O monóxido de carbono se oxida lentamente exceto na presença de compostos que contêm hidrogênio, como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$ , os quais, em pequenas quantidades, podem ter um forte efeito na taxa de oxidação do CO.

A presença de  $\text{O}_2$  é muito importante para iniciar o mecanismo de oxidação de CO; por tal motivo se precisa uma maior quantidade de ar um alto grau de mistura entre os reagentes para que o CO possa oxidar e passar para  $\text{CO}_2$ .

O regime de turbulência também influi na reação de CO, dado que em maior turbulência maior será o índice de mistura dos reagentes e mais quantidade de CO será convertido em  $\text{CO}_2$ . Outro fator que favorece a combustão completa é o maior tempo de residência dos gases de combustão, isto devido ao mecanismo de oxidação de CO ser relativamente lento (PÉREZ, 2007).

### 5.3.2.2 ÓXIDOS DE ENXOFRE (SO<sub>x</sub>)

Nos processos de combustão, todo enxofre presente no combustível reage formando dióxido (SO<sub>2</sub>) e tri-óxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), ambos compostos são comumente denominados de SO<sub>x</sub>.

A maior porcentagem de óxidos de enxofre formado na combustão é o SO<sub>2</sub>. Geralmente o teor de SO<sub>3</sub> nos gases de combustão é de 0,2 a 3% do total de óxidos de enxofre produzidos e raramente ultrapassam o valor de 50 ppm. Já o SO<sub>2</sub> presentes nos gases de combustão pode estar na faixa de 200 a 2800 ppm (GARCIA, 2002).

O SO<sub>2</sub> resulta principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como o óleo diesel, o óleo combustível industrial e a gasolina. De acordo com Young (2000), dentre as indústrias que emitem SO<sub>2</sub>, destacam-se as de metalurgia de não ferrosos, siderurgia, refino de petróleo e indústrias petroquímicas. O SO<sub>2</sub> pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera (CETESB, 2012).

De acordo com Carvalho (2003), a maior fonte antropogênica de dióxido de enxofre vem da combustão de combustíveis não renováveis (combustíveis fósseis) em processos industriais, devido ao enxofre existente no combustível, onde a concentração é uma função da porcentagem de enxofre no combustível e da razão ar/combustível.

Uma vez lançado na atmosfera, o SO<sub>2</sub> se oxida para SO<sub>3</sub> e este, pela reação com vapor de água, forma ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A formação de SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> também pode ocorrer antes dos produtos da combustão deixarem a chaminé, por exemplo, se a temperatura for muito baixa. O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conjuntamente com o ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (obtido da reação do NO<sub>x</sub>) formam a chamada chuva ácida, mais precisamente denominada deposição ácida.

O SO<sub>2</sub> também causa problemas à saúde das pessoas, aos animais e plantas. Os principais efeitos sobre a saúde humana são: irritação das vias respiratória, constrição das vias do pulmão, bronquite obstrutiva e agravamento de enfermidades respiratórias e cardiovasculares (PÉREZ, 2007).

As três maneiras de controlar as emissões dos óxidos de enxofre são:

- Retirar o enxofre antes de realizar a queima, processos chamado de desulfurização do combustível. Esta é a maneira mais adequada para controlar o  $\text{SO}_x$ , no entanto é um método caro.
- Absorver o  $\text{SO}_2$  na própria câmara de combustão; o material absorvente utilizado pode ser cal, pedra calcária ou dolomita.
- Dessulfurizar os produtos de queima, que consiste em absorver o  $\text{SO}_2$  depois da combustão. Este método consiste em lavar os gases produtos da combustão com um agente absorvedor líquido-gás que contém cal, pedra calcária ou cinza alcalina.

## **5.4 METOLOGIA**

### **5.4.1 REAÇÕES DE COMBUSTÃO**

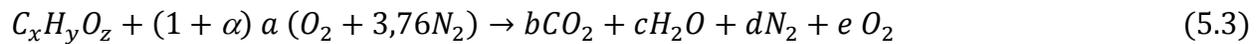
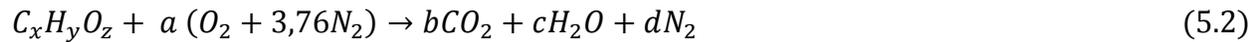
Optou-se por estudar as reações de combustão para os seguintes combustíveis:

- a) Glicerina Pura,
- b) Glicerina USP (BOHON, 2011);
- c) Glicerol Bruto (metilado) (MATURANA, 2011);
- d) Glicerol Demetilado (glicerina loira) (MATURANA, 2011);
- e) Glicerol Bruto (PATZER, 2012);
- f) Glicerol Bruto (fornecido pela SP-BIO - estudo de caso);
- g) Glicerol Neutralizado (derivado do glicerol bruto - estudo de caso);

h) Mistura de Glicerina pura com etanol, em três porcentagens diferentes: 25% e 75% de Glicerol e etanol , 50/ 50% e 25/75% respectivamente e 100% Etanol.

As reações de combustão foram realizadas para ar estequiométrico e com excesso de ar (20, 30, 50, e 100 %).

Como o glicerol é um combustível oxigenado a reação da combustão sem excesso de ar é dada pela Equação 5.2 e a reação com excesso de ar é dada pela Equação 5.3.



Onde:

x : Quantidade de Carbono (C)

y : Quantidade de Hidrogênio (H)

z : Quantidade de Oxigênio (O)

$\alpha$  : Quantidade de Ar em excesso

a : Número de moles de Ar estequiométrico ( $O_2 + 3,76N_2$ )

b : Número de mols de Dióxido de Carbono ( $CO_2$ )

c : Número de moles de Água ( $H_2O$ )

d : Número de moles de Nitrogênio ( $N_2$ )

e: Número de moles de Oxigênio não reagidos ( $O_2$ )

A Tabela 5.1 apresenta a composição mássica dos tipos de glicerol que serão avaliadas. As reações de combustão estequiométrica e com excesso de ar dos combustíveis mencionados a cima são apresentadas nas Equações 5.4 a 5.14 respectivamente.

Tabela 5.1 - Concentrações dos elementos em cada tipo de glicerina.

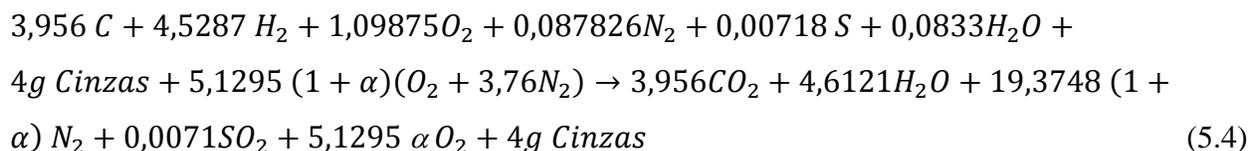
% massa	Glicerol Bruto <sup>1</sup>	Glicerol Demetilado <sup>1</sup>	Glicerol Bruto <sup>2</sup>	Glicerol Bruto <sup>3</sup>	Glicerol Neutralizado <sup>3</sup>	Glicerina USP <sup>4</sup>
<b>C</b>	47,52	33,5	28,68	43,90	54,03	39,10
<b>H</b>	9,13	6,35	7,78	9,16	7,30	8,70
<b>N</b>	2,46	1,63	0,17	0,79	--	0
<b>O</b>	35,16	41,43	47,70	35,88	32,75	52,20
<b>S</b>	0,23	0,09	0,074	0,08	--	0
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,50	7,00	12,55	6,67	4,32	0
<b>Cinzas</b>	4,00	10,00	3,33	3,52	1,59	0
<b>PCS (MJ/kg)</b>	25,50	14,75	14,60	24,40	16,80	16,00

<sup>1</sup> Maturana,2011,<sup>2</sup> Patzer,2012,<sup>3</sup> Estudo de caso,<sup>4</sup> Bohon, 2011.

A seguir, a modo de exemplo, se calculará a reação de combustão do glicerol bruto.

**Glicerol bruto (MATURANA, 2011):**

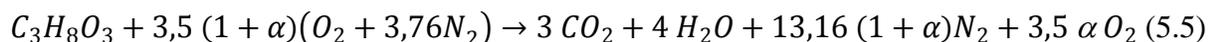
Segundo os dados da Tabela 5.1, a reação de combustão resulta:



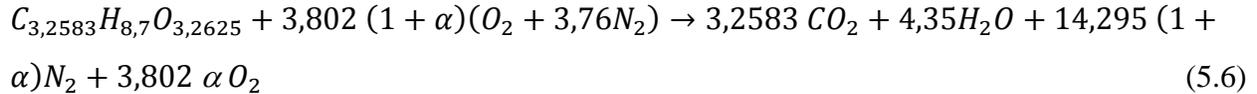
É importante ressaltar que as reações apresentam o valor de alfa ( $\alpha$ ), onde corresponde o excesso de ar, portanto na reação estequiométrica o valor de  $\alpha$  é igual a zero, e para 20% de excesso de ar o valor é 0,2 e assim consecutivamente.

As Equações 5.5 a 5.10 apresentam as reações de combustão para a Glicerina pura, USP, Glicerol demetilado (MATURANA, 2011), bruto (PATZER, 2012), bruto (estudo de caso) e o neutralizado (estudo de caso) respectivamente.

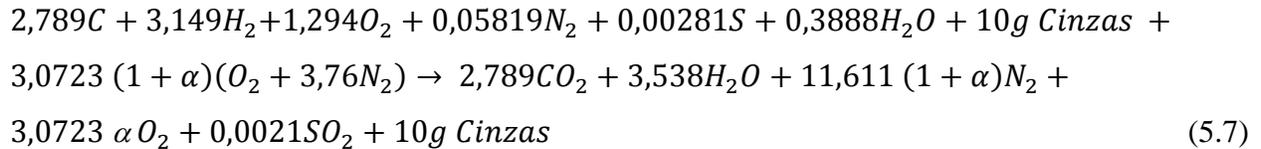
**a) Glicerina pura:**



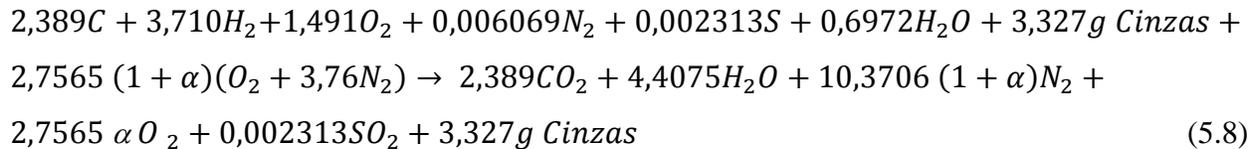
**b) Glicerina USP (BOHON, 2011):**



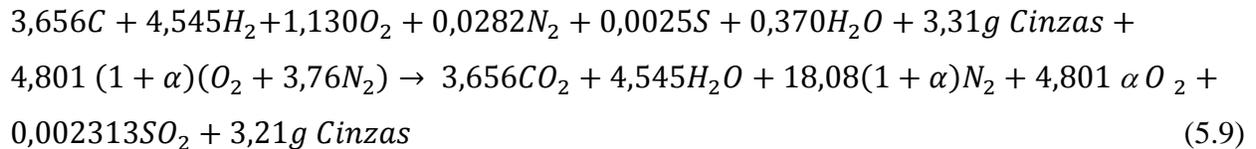
**c) Glicerol demetilado (glicerina loira) (MATURANA, 2011):**



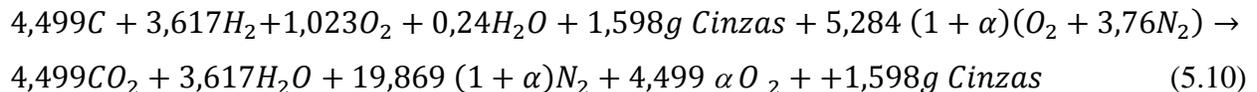
**d) Glicerol bruto (PATZER, 2007):**



**e) Glicerol bruto (estudo de caso):**



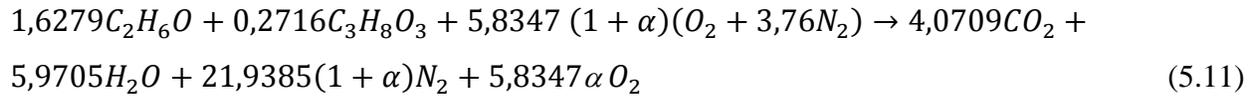
**f) Glicerol Neutralizado (estudo de caso):**



**Reações de combustão de misturas de glicerina com etanol.**

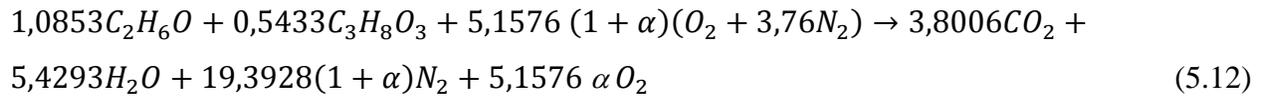
A massa molecular da glicerina e do etanol são 92,02 e 46,07 kg/kmol, portanto o número de mols de glicerina e etanol para esta mistura são 0,8154 e 0,5426, respectivamente (Equação 5.11).

**g) 75% Etanol + 25% Glicerina**

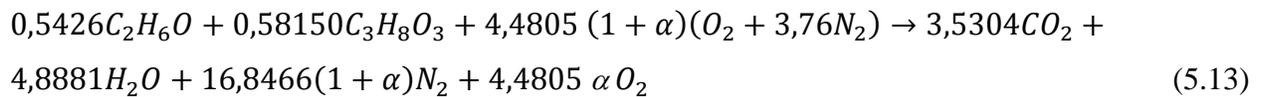


Seguindo o mesmo procedimento serão apresentadas as reações de combustão para uma mistura de 50% de glicerina e 50% de etanol (Equação 5.12) e 25% de glicerina e 75% de etanol (Equação 5.13), e para a reação com somente etanol está representada na Equação 5.14.

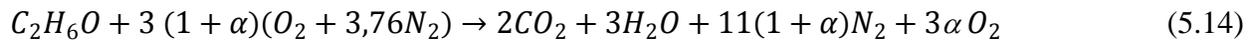
**h) 50% Etanol + 50% Glicerina**



**i) 25% Etanol+75% Glicerina:**



**j) Etanol**



## 5.4.2 TEMPERATURA DE CHAMA ADIBÁTICA, ( $T_{ad}$ )

Para o cálculo desta temperatura pode-se utilizar dois métodos: utilizando calores específicos (Equação 5.15) ou utilizando as tabelas de entalpia (Equação 5.16):

$$\Delta h_c = \int_{T_I}^{T_F} \sum_i n_i \bar{c}_{p,i} dT \quad (5.15)$$

$$\sum_{Produtos} n_i (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h}) = \sum_{Reagentes} n_i (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h}) \quad (5.16)$$

Onde:

$\Delta h_c$ : Entalpia de combustão (poder calorífico do combustível) [kJ/kg]

$\bar{c}_{p,i}$  : Calor específico a pressão constante do elemento i , [kJ/kmol K]

$n_i$  : Número de moles do elemento i.

T : Temperatura [K]

$\bar{h}_f^o$  : Entalpia de formação, [kJ/kmol]

$\Delta \bar{h} = \bar{h}_T - \bar{h}_{T_0}$  : Variação de entalpia, [kJ/kmol]

$\bar{h}_T$  : Entalpia à temperatura T, [kJ/kmol]

$\bar{h}_{T_0}$  : Entalpia à temperatura de referência (25°C), [kJ/kmol]

Neste estudo, para calcular a  $T_{ad}$  se utilizará o método de calores específicos já que não existem suficientes dados disponíveis na literatura científica acerca da entalpia de formação  $\bar{h}_f^o$  dos diferentes tipos de glicerina que estão sendo analisados neste estudo. Por outro lado, não se

possui valores de entalpia para uma determinada temperatura  $\bar{h}_T$  de alguns componentes ( $\text{SO}_2$ , Cinzas).

Para utilizar este método é necessário calcular o calor específico dos diferentes gases. A equação polinomial Equação (5.17) do  $\bar{c}_p$  é: (CENGEL, 2007)

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (5.17)$$

Os valores dos coeficientes usados na Equação 5.17 são apresentados na Tabela 5.2. Onde a T em [K], o valor do  $\bar{c}_p$  é em [kJ/kmol.K] e a faixa de temperatura é 273 – 1800 K.

Tabela 5.2 - Coeficientes para o cálculo do calor específico.

Substância	a	b	c	d
$\text{CO}_2$	22,26	$5,981 \cdot 10^{-2}$	$-3,501 \cdot 10^{-5}$	$7,469 \cdot 10^{-9}$
$\text{H}_2\text{O}$	32,24	$0,1923 \cdot 10^{-2}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	$-3,595 \cdot 10^{-9}$
$\text{N}_2$	28,90	$-0,01571 \cdot 10^{-2}$	$0,8081 \cdot 10^{-5}$	$-2,873 \cdot 10^{-9}$
$\text{O}_2$	25,48	$1,520 \cdot 10^{-2}$	$-0,7155 \cdot 10^{-5}$	$1,312 \cdot 10^{-9}$
$\text{SO}_2$	25,78	$5,795 \cdot 10^{-2}$	$-3,812 \cdot 10^{-5}$	$8,612 \cdot 10^{-9}$

As cinzas foram supostas como grafite, portanto, o  $c_p$  das cinzas, [kJ/kmol.K], em função da temperatura, [K], pode ser calculado de acordo à Equação 5.18 (CARVALHO, 2007):

$$\bar{c}_p(\text{cinzas}) = 2,673 + 0,002017 T - \frac{116900}{T^2} \quad (5.18)$$

A seguir, a modo de exemplo, se calculará a  $T_{ad}$  do glicerol bruto, utilizando o método dos calores específicos. A reação de combustão estequiométrica do glicerol bruto foi apresentada na Equação 5.4, portanto tem-se Equação 5.19:

$$\Delta h_{C,Glic.Bruto,298K} = \int_{T_1}^{T_F} [3,956 c_{p,\text{CO}_2} + 4,528 c_{p,\text{H}_2\text{O}} + 19,374 c_{p,\text{N}_2} + 0,00718 c_{p,\text{SO}_2} + 0,33 c_{p,\text{cinzas}}] dT \quad (5.19)$$

A entalpia de combustão ou calor de combustão é o poder calorífico do combustível. Este parâmetro também deve ser especificado a uma temperatura de referência, no caso, 25 °C. Portanto, será escolhido, para este exemplo, um PCI do glicerol bruto de 20424 kJ/kg (MATURAMA,2010). Sendo assim, para 100 g de Glicerol bruto, se teria uma entalpia de combustão de 20424 kJ/kg, portanto tem-se a Equação 5.20.

20424 =

$$\int_{298}^{T_F} \left[ \begin{array}{l} 3,956(22,26 + 5,98 \cdot 10^{-2} T - 3,501 \cdot 10^{-5} T^2 + 7,469 \cdot 10^{-9} T^3) + \\ 4,258(32,24 + 0,1923 \cdot 10^{-2} T - 1,055 \cdot 10^{-5} T^2 + 3,595 \cdot 10^{-9} T^3) + \\ 0,00718(25,78 + 5,795 \cdot 10^{-2} T - 3,795 \cdot 10^{-5} T^2 + 8,612 \cdot 10^{-9} T^3) + \\ 19,374 (28,9 - 0,1571 \cdot 10^{-2} T - 0,8081 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,8731 \cdot 10^{-9} T^3 + \\ 0,33 \left( 2,673 + 0,002017 T - \frac{116900}{T^2} \right) \end{array} \right] dT \quad (5.20)$$

Sendo assim, a  $T_{ad}$  para o glicerol bruto, com PCI de 20424 kJ/kg é aproximadamente 2213 K.

### 5.4.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO ( $\bar{h}^o_f$ )

Conhecendo a  $T_{ad}$  e utilizando o segundo método para calcular esta temperatura, ou seja, utilizando as tabelas de entalpias Equação 5.16, pode-se calcular a entalpia de formação de cada tipo de glicerina analisada neste trabalho. Assim, conhecendo os valores da entalpia de formação  $\bar{h}^o_f$  dos elementos envolvidos na combustão é possível encontrar o valor da entalpia de formação de cada glicerina analisada.

Os valores de  $\bar{h}^o_f$  dos componentes químicos das reações de combustão são encontrados em qualquer livro de termodinâmica (CARVALHO, 2007).

Da mesma forma que na seção anterior, a modo de exemplo, se calculará a entalpia de formação do glicerol bruto, cuja  $T_{ad}$  (PCI 20424 kJ/kg) foi de 2213,26 K.

Da Eq. 5.19 e Eq. 5.20 junto com os valores estequiométricos apresentados na Equação da reação de combustão 5.4 tem-se a Eq. 5.21:

$$\bar{h}^o_{f \text{ glicerol bruto}} = 3,95 (\bar{h}^o_{f,CO_2} + \Delta\bar{h}_{CO_2}) + 4,528(\bar{h}^o_{f,H_2O} + \Delta\bar{h}_{H_2O}) + 0,00718(\bar{h}^o_{f,SO_2} + \Delta\bar{h}_{SO_2}) + 19,374 (0 + \Delta\bar{h}_{N_2}) + 0,33 (\bar{h}^o_{f,cinzas} + \Delta\bar{h}_{cinzas}) \quad (5.21)$$

As variações de entalpia para a  $T_{ad}$  são apresentadas no capítulo dos resultados. Sendo assim, a entalpia de formação para a glicerol bruto é aproximadamente -632149 kJ/kmol. As demais entalpias de formação para os outros combustíveis serão apresentados na seção de resultados.

#### 5.4.4 PODER CALORÍFICO

A análise para o poder calorífico superior e inferior foi utilizado por duas formulações empíricas de Mendeleev (Equação. 5.22 e Equação 5.23) respectivamente, e se realizou uma comparação com a literatura. Este cálculo não foi realizado para a glicerina pura e nem para suas misturas com etanol, por não possuir porcentagem mássica de cada elemento, portanto para calcular as outras propriedades utilizou o valor da literatura.

$$PCS = 4,187(81C + 300H - 26(O - S)) [kJ/kg] \quad (5.22)$$

$$PCI = 4,187(81C + 300H - 26(O - S) - 6(W + 9H)) [kJ/kg] \quad (5.23)$$

A seguir, a modo de exemplo, se calculará o PCS e PCI do Glicerol bruto, e com estes valores se tornará viável a comparação com a literatura, utilizando as Equações 5.22 e 5.23 respectivamente.

$$PCS = 4,187(81(47,52) + 300(9,13) - 26((35,16) - (0,23))) = 25165 [kJ/kg]$$

$$PCI = 4,187(81(47,52) + 300(9,13) - 26((35,16) - (0,24)) - 6(1,5 + 9(9,13)))$$

$$PCI = 22980,89 [kJ/kg]$$

Para as misturas de glicerina pura e etanol, utilizou-se a média do PCI com as porcentagens utilizadas. A Equação 5.24 apresenta a formulação utilizada.

$$PCI_{mistura} = \sum \% componente_1 + \% componente_2 \quad (5.24)$$

A seguir o cálculo para a mistura de 25% Glicerina Pura com 75% de etanol.

$$PCI_{mistura} = 0,25 * 12800 + 0,75 * 28225 = 24368,78 [kJ/kg]$$

O PCI do etanol utilizado neste estudo é reportado por Goldemberg, (1994) e API (1998).

## 5.4.5 EMISSÕES

A metodologia aplicada para calcular as taxas de emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> na reação de combustão dos gliceróis é a mesma aplicada por PÉREZ (2007).

### 5.4.5.1 FORMAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Para o cálculo da taxa de emissão do CO<sub>2</sub> utilizou-se a Equação 5.25.

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} M_{CO_2}}{n_c M_c PCI} = \frac{n_{CO_2} M_{CO_2}}{m_c PCI} \quad (5.25)$$

Onde:

$P_{CO_2}$  : Taxa de emissão do CO<sub>2</sub>, [ g CO<sub>2</sub>/ kJ]

$n_{CO_2}$  : Números de mols do CO<sub>2</sub>, [mols]

$M_{CO_2}$  : Massa Molecular do CO<sub>2</sub>, [kg/kmol]

$n_c$ : Número de mols do Combustível, [mols]

$M_c$  : Massa Molecular do Combustível, [kg/kmol]

$m_c$  : Massa do combustível [kg],

$PCI$  : Poder Calorífico Inferior do Combustível. [kJ/kg]

Para os gliceróis formados por uma mistura de substâncias, como o metilado e demetilado a massa molecular média é calculada pela Equação 5.26.

$$\overline{MM} = \sum_i y_i MM_i \quad (5.26)$$

Onde:

$\overline{MM}$ : Massa Molecular Média do combustível, [kg/kmol]

$MM_i$ : Massa Molecular do componente, [kg/kmol]

$y_i$ : Fração molar do componente.

A fração molar do componente é descrita na Equação 5.27.

$$y_1 = \frac{\dot{w}_1/MM_1}{\sum_i \dot{w}_i/MM_i} \quad (5.27)$$

Onde:

$\dot{w}_1$  : Porcentagem em massa do componente no combustível.

$MM_1$  : Massa Molar do componente.

A Tabela 5.3 apresenta os valores das porcentagens em massa do glicerol, metanol, água, sais, MONG e a massa molecular de cada componente para as glicerinas analisadas.

Tabela 5.3 - Valores das porcentagens em massa de cada componente e sua massa molecular.

Componente	Glicerol	Glicerol	Massa Molecular [g/mol]
	Demetilado	Metilado	
% Glicerol	0,88	0,70	92,02
% Metanol	0,01	0,15	32,04
% Água	0,06	0,08	18,02
% Sais	0,05	0,07	39,997

As porcentagens dos componentes presentes em cada tipo de glicerina é segundo Bohon, *et al* (2011).

A seguir, a modo de exemplo, se calculará  $\overline{MM}$  do glicerol metilado, utilizando as Equações 5.26 e 5.27.

$$y_{glicerol} = \frac{0,7/92,02}{[(0,7/92,02) + (0,15/32,04) + (0,08/18,02) + (0,07/39,997)]} = 0,416736$$

$$y_{metanol} = \frac{0,15/32,04}{[(0,7/92,02) + (0,15/32,04) + (0,08/18,02) + (0,07/39,997)]} = 0,253358$$

$$y_{\acute{a}gua} = \frac{0,08/18,02}{[(0,7/92,02) + (0,15/32,04) + (0,08/18,02) + (0,07/39,997)]} = 0,0,240255$$

$$y_{sais} = \frac{0,07/39,997}{[(0,7/92,02) + (0,15/32,04) + (0,08/18,02) + (0,07/39,997)]} = 0,0947126$$

$$\overline{MM}_{Glicerol\ Metilado} = (0,416736)(92,02) + (0,253358)(32,04) + (0,0,240255)(18,02) + (0,0947126)(39,997)$$

$$\overline{MM}_{Glicerol\ Metilado} = 54,11 [g/mol]$$

Para o cálculo da emissão utilizou-se uma massa de combustível de 100 gramas e a massa molecular utilizada do CO<sub>2</sub> de 44,01[g/mol]. A Tabela 5.4 apresenta os valores para a realização do cálculo.

A seguir, a modo de exemplo, se calculará P<sub>CO<sub>2</sub></sub> do glicerol bruto, utilizando a Equação 5.25 e os dados da Tabela 5.4.

$$P_{CO_2} = \frac{(3,9567) (44,01)}{(100) (20424)} = 0,826 E^{-4} \quad [kgCO_2 /k]$$

Tabela 5.4 - Valores utilizados para o cálculo da taxa de emissão de CO<sub>2</sub>

Combustíveis	n CO <sub>2</sub> [moles]	$\overline{MM}$ [g/mol]	PCI [kJ/kg]
<b>Glicerina pura</b>	3	92,1	12800
<b>Glicerol USP<sup>1</sup></b>	3,2583	92,2	12800
<b>Glicerol bruto<sup>2</sup></b>	3,9567	54,11	20424
<b>Glicerol demetilado<sup>2</sup></b>	2,7893	69,18	11800
<b>Glicerol bruto<sup>3</sup></b>	2,3896	54,11	11684
<b>Glicerol bruto<sup>4</sup></b>	3,6560	54,11	19520
<b>Glicerol neutralizado<sup>4</sup></b>	4,499	69,18	13426,16
<b>25% Glicerina pura + 75% Etanol</b>	4,0709	61,39	16556,25
<b>50% Glicerina pura + 50% Etanol</b>	3,8006	52,6416	20512,5
<b>75% Glicerina pura + 25% Etanol</b>	3,5304	73,65	24368,75
<b>Etanol</b>	2	46,07	28225

<sup>1</sup>Bohon, 2011. <sup>2</sup>Maturana, 2011. <sup>3</sup>Patzer, 2007. <sup>4</sup>Estudo de caso.

### 5.4.5.2 FORMAÇÃO DE SO<sub>2</sub>

Sabendo que todo enxofre presente no combustível oxida e para SO<sub>2</sub>. A Equação 5.28 apresenta a formulação para o cálculo da taxa de emissão do SO<sub>2</sub> [g/GJ].

$$P_{SO_2} = \left( \frac{\% \text{ massa enxofre no comb. } MM_{SO_2}}{100} \right) \left( \frac{1 \text{ kg comb.}}{PCI \text{ comb.}} \right) \left( \frac{10^6 \text{ kJ}}{1 \text{ GJ}} \right) \left( \frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) \quad (5.28)$$

Onde:

$P_{SO_2}$  Taxa de emissão de SO<sub>2</sub> [g/GJ];

$MM_{SO_2}$  Massa Molecular do Sulfato [ kg/kmol];

$MM_S$  Massa Molecular do Enxofre [ kg/kmol].

Este cálculo foi realizado para os tipos de glicéris estudados os quais apresentam enxofre em sua composição. Portanto a Glicerina pura, USP, glicerol neutralizado e para as misturas de glicerina pura com etanol não possuem taxas de emissões de SO<sub>2</sub>.

Utilizou-se a Massa Molecular do SO<sub>2</sub> de 64 [g/mol] e Massa Molecular do S de 32 [g/mol]. A Tabela 5.5 apresenta outros valores utilizados.

Tabela 5.5 – Valores utilizados para o cálculo da taxa de emissão do SO<sub>2</sub>

	<b>Glicerol Bruto<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol Demetilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol bruto<sup>2</sup></b>	<b>Glicerol bruto<sup>3</sup></b>
<b>% Massa S</b>	0,23	0,09	0,074	0.08
<b>PCI [kJ/kg]</b>	20424	11800	11684	19520

<sup>1</sup>Maturana, 2011. <sup>2</sup>Patzer, 2012. <sup>3</sup>Estudo de caso.

A seguir, a modo de exemplo, se calculará  $P_{SO_2}$  do glicerol bruto (metilado), utilizando a Equação 5.28.

$$P_{SO_2} = \left( \frac{0,23 \cdot 64}{100 \cdot 32} \right) \left( \frac{1 \text{ kg comb.}}{17440} \right) \left( \frac{10^6 \text{ kJ}}{1 \text{ GJ}} \right) \left( \frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) = 225,22 \text{ [g/GJ]}$$

## Capítulo 6

# **APROVEITAMENTO ENERGÉTICO EM UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL - ESTUDO DE CASO**

Neste capítulo é abordado o estudo do aproveitamento do glicerol bruto como um recurso energético na planta de biodiesel SP-BIO. A análise será realizada no reator de transterificação e na caldeira onde se pretende queimar o glicerol bruto que é um resíduo neste processo.

Os cálculos serão realizados para o glicerol bruto coletado da planta, e o glicerol bruto (sebo bovino), reportada por Maturana, (2011) para uma comparação quanto a potência térmica do glicerol e o consumo de vapor na caldeira. O glicerol neutralizado e outros gliceróis refinados não foram utilizados pois inviabiliza economicamente a sua queima.

### **6.1 VISITA TÉCNICA**

A visita técnica foi realizada em Janeiro de 2013, onde se conheceu a planta de médio porte de produção de biodiesel da “SP-BIO”, localizada em Sumaré, região de Campinas, SP. Foram coletadas amostras do óleo de soja e do glicerol bruto, o qual foi caracterizado e neutralizado como já mencionado nos Capítulos 3 e 4.

Nesta empresa utiliza-se o óleo de soja mais o óleo residual (fritura) para a produção do biodiesel. São realizados tratamentos de acidez da matéria prima antes do processo e durante o processo são realizados controles de alcalinidade, umidade, de sabão e teor de glicerol. Ao todo, segundo o laboratório de controle de qualidade da planta, são realizadas 28 análises para garantir uma boa qualidade do biodiesel, segundo as normas da ANP.

Neste processo a empresa utiliza o Metóxido de Sódio ( $\text{CH}_3\text{NaO}$ ) como catalisador . Geram-se aproximadamente 16% de glicerol da produção do biodiesel e este é vendido. Segundo análises da empresa o glicerol bruto produzido contém entre 40 a 50% de glicerol puro e o restante é ácido graxo, catalisadores não reagidos, água, sabão, etc.

Esta planta é constituída por:

- 8 lavadores
- 4 secadores;
- 1 reator;
- Uma caldeira e
- 4 tanques de armazenamento.

As Figuras 6.1 a 6.5 apresentam os equipamentos citados acima.



Figura 6.1 - Lavadores.



Figura 6.2 - Secadores.



Figura 6.3 - Reator.



Figura 6.4 - Caldeira.



Figura 6.5 - Tanques de armazenamento.

A empresa forneceu também os preços de venda do biodiesel, óleo de fritura, do glicerol e ácido graxo. O preço do biodiesel varia muito, pois depende de leilões.

1. Biodiesel - 274 R\$/ton.

2. Glicerol - 250 R\$/ton.
3. Óleo de Fritura (tratado) - 1,8 R\$/l
4. Óleo de Fritura (residencial) - 0,5 R\$/l
5. Ácido graxo - 1,35 R\$/l

Para realizar o estudo do potencial energético do glicerol, seria necessário realizar um balanço energético completo na planta, mas não foram disponibilizados todos os dados técnicos da empresa. Os dados técnicos da caldeira e os dados de produção de biodiesel foi possível fazer uma estimativa do consumo de vapor assim tornando possível a realização dos cálculos para averiguação do glicerol como recurso energético.

#### Dados da Caldeira:

- Marca: Steammaster;
- Modelo: PMI 4000;
- Temperatura do Vapor: 181°C;
- Pressão Máxima de Trabalho (Pressão Máxima de Projeto): 10,5 kgf/cm<sup>2</sup>;
- Superfície de Aquecimento: 158m<sup>2</sup>;
- Capacidade: 2572000 kcal/h;
- Potência: 302 BHP;
- Combustíveis usados: Óleos combustíveis, ácidos graxos, querosene, petróleo, gás natural, etc.;
- Vapor produzido: 10 ton/h.(Pressão de 8 a 10 bar.)

A Figura 6.6 apresenta alguns tipos de óleos utilizados como matéria prima para a produção do biodiesel e do glicerol que foram apresentados pelo laboratório de qualidade da planta.



Figura 6.6 - Matérias primas utilizadas para a produção do biodiesel e o glicerol bruto como resíduo.

## 6.2 PRINCIPAIS CONCEITOS PARA ANÁLISE ENERGÉTICA EM UMA PLANTA DE BIODIESEL

Para realizar os cálculos neste capítulo aplicou-se os principais conceitos termodinâmicos tais como Primeira Lei (em regime permanente) e Segunda Lei assim realizar a análise energética da planta e verificar o aproveitamento energético do glicerol como combustível alternativo.

Dessa forma, a Equação 6.1 indica a conservação de massa em um volume de controle.

$$\frac{dm_{v.c}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (6.1)$$

Simplificando a Equação 6.1 tem-se a Equação 6.2.

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \quad (6.2)$$

Onde:

$\dot{m}_e$  : Vazão mássica que ingressa no volume de controle [kg/s];

$\dot{m}_s$  : Vazão mássica que sai do volume de controle [kg/s].

A análise de sistemas e processos pela Primeira Lei baseia-se na conservação da energia e massa. As equações que representam os processos são ajustadas para volumes de controle com fluxo de massa em cada subsistema que compõe o ciclo, sendo que em regime permanente (Equação 6.3) e desprezando-se as variações de energia cinética e potencial, pois os valores destas variações de energia são desprezíveis comparadas com a da energia termoquímica (BEJAN, 1988), tem-se Equação 6.4.

$$\dot{Q}_{V.C} - \dot{W}_{V.C} + \sum \dot{m}_e \left( h_e + \frac{v_e^2}{2} + gZ_e \right) - \sum \dot{m}_s \left( h_s + \frac{v_s^2}{2} + gZ_s \right) = 0 \quad (6.3)$$

$$\dot{Q}_{V.C} - \dot{W}_{V.C} + \sum \dot{m}_e h_e - \sum \dot{m}_s h_s = 0 \quad (6.4)$$

Onde:

$\dot{Q}_{V.C}$  : Taxa de transferência calor trocado no VC [kW];

$\dot{W}_{V.C}$  : Taxa de transferência de trabalho no VC [kW],

$h_e$  : Entalpia específica de entrada no VC [kJ/kg];

$h_s$  : Entalpia específica de saída no VC [kJ/kg];

$v_e$  : Velocidade na entrada VC [m/s];

$v_s$  : Velocidade de saída do VC [m/s];

$g$  : Aceleração da gravidade [m/s<sup>2</sup>];

$Z_e$  : Cota da vazão mássica na entrada do VC em relação a uma linha de referência [m];

$Z_e$  : Cota da vazão mássica na saída do VC em relação a uma linha de referência [m];

A entalpia é a máxima energia de um sistema termodinâmico. Pode-se obter a entalpia de um elemento a partir da equação 6.5.

$$H = \Delta \bar{h}_f^0 + \int c_p dT \quad (6.5)$$

Onde:

$\Delta \bar{h}_f^0$ : Entalpia de formação do componente em consideração [kJ/kmol];

$c_p$  : Calor específico do componente em consideração [kJ/ kg °C];

$dT$ : Variação de temperatura da corrente [°C].

A eficiência térmica é a razão do calor fornecido convertida em trabalho líquido. É uma medida de desempenho de uma máquina térmica (CENGEL, 2007). A Equação 6.6 apresenta a eficiência térmica:

$$\eta_I = \frac{\dot{W}_{V.C}}{\dot{m} \Delta h_{iso}} \quad (6.6)$$

Onde:

$\dot{W}_{V.C}$  : Trabalho líquido do VC.

$\dot{m}$  Vazão mássica entre as entalpias de entrada e saída do VC, para o processo isentrópico [kg/s];

$\Delta h_{iso}$  Diferença entre as entalpias de entrada e saída do VC [kJ/kg].

No caso específico das caldeiras, a eficiência térmica é calculada, pela Equação 6.7 (ROCHA, 2010).

$$\eta_I = \frac{\dot{m}_s h_s - \dot{m}_e h_e}{\dot{m}_{comb} PCI_{comb}} \quad (6.7)$$

Com a Equação 6.7 é possível calcular a taxa de geração de vapor da caldeira expressa na Equação 6.8.

$$\dot{m}_{vapor} = \frac{\dot{m}_{comb} PCI_{comb} \eta_I}{(h_s - h_e)} \quad (6.8)$$

Onde:

$h_e$ : Entalpia da água na entrada da caldeira a uma temperatura de 20°C;

$h_s$ : Entalpia da água na saída da caldeira a uma temperatura de 180°C.

### 6.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

**Transesterificação:** A reação de transesterificação pode ser em rota etílica e metílica depende da planta analisada. Neste estudo a transesterificação se dá em rota metílica.

Segundo Van Gerpen (2005), álcool, catalisador e óleo são combinados num reator que é agitado por aproximadamente 1 h a 60°C. Pequenas plantas geralmente utilizam reatores em série (STIDHAM *et al*, 2000), mas a maioria de plantas que produzem no máximo 4 milhões de litros ao ano de biodiesel utilizam processos contínuos, utilizando tanques agitadores, por exemplo (ASSMAN *et al*, 1996). A reação é feita algumas vezes em duas etapas, conforme a Figura 6.7.

Neste sistema, aproximadamente 80% do álcool e do catalisador são adicionados ao óleo na primeira etapa, em um reator com tanques agitadores.

Posteriormente, este fluxo já reagido é levado para uma segunda etapa proveniente do reator até a remoção do glicerol, sendo que antes o fluxo entra num segundo tanque agitador. Os 20% restantes de álcool e catalisador são adicionados neste reator (separador). Este sistema assegura uma reação completa usando menos álcool em relação ao sistema com uma simples etapa (CORONADO, 2010).

Depois da separação do glicerol, o éster segue uma etapa de neutralização, passando através de um removedor do álcool (usualmente uma câmara flash a vácuo). Um ácido é adicionado ao biodiesel para neutralizar algum catalisador residual e destruir algum sabão que possa se formar na reação. Os sabões reagem com o ácido para formar sais e ácidos graxos livres. Uma opção frequentemente considerada é utilizar hidróxido de sódio como catalisador de reação e ácido fosfórico para a etapa de neutralização, de maneira que o sal produzido seja o fosfato de sódio e pode ser utilizado como fertilizante (KNOTHE *et al*, 2006).

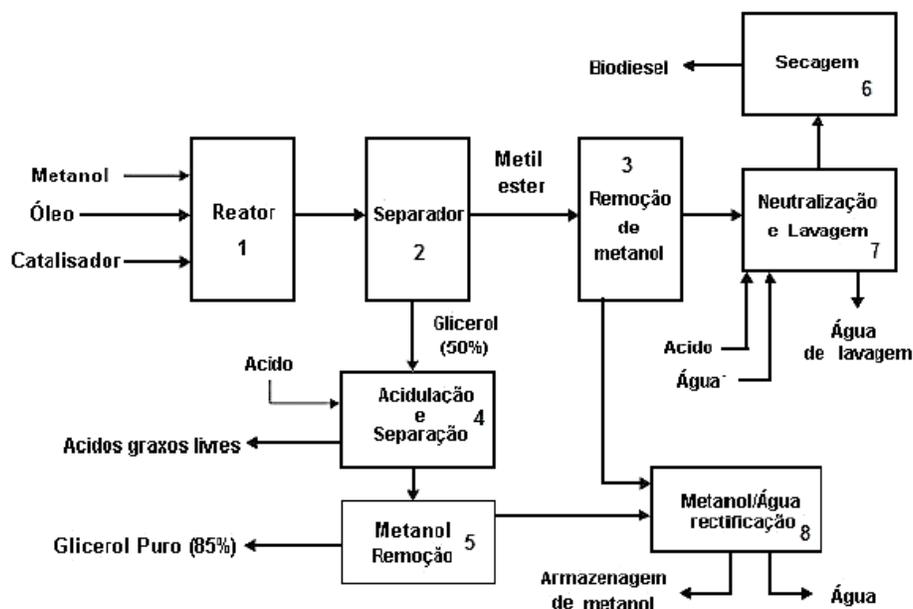


Figura 6.7 - Transesterificação em duas etapas (VAN GERPEN, 2005).

Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem com água e os ácidos graxos permanecerão no biodiesel. A água é usada para remover algum catalisador remanescente, sabão, sais, álcool ou glicerol. A neutralização antes da lavagem reduz a quantidade de água requerida na lavagem. Qualquer água remanescente é removida do biodiesel, mediante uma câmara flash à vácuo. Somente 50% do glicerol saem do separador, sendo que este contém excesso de metanol, incluindo catalisador e sabões. O conteúdo de álcool (metanol) no glicerol faz com que o fluxo seja tratado como resíduo perigoso. O primeiro passo é refinar o glicerol adicionando um ácido para destruir os sabões e formar os ácidos graxos livres e sais. Estes ácidos graxos livres não são

solúveis no glicerol e serão removidos facilmente por gravidade, assim como os sais, que se precipitam e são também facilmente removidos, (VAN GERPEN, 2005; CORONADO 2010).

O reator para purificação do biodiesel trabalha em vácuo a fim de manter as temperaturas suficientemente baixas de modo a evitar a degradação do biodiesel. Um condensador é utilizado para separar do biodiesel, a água e metanol remanescente. O biodiesel com uma pureza de 99,65% é obtido como líquido destilado a 194 °C e 10 kPa. O óleo que não é convertido em biodiesel também poderia ser introduzido novamente no reator de transesterificação (CORONADO, 2010).

## **6.4 METODOLOGIA**

Com os conceitos termodinâmicos apresentados e a descrição do processo pode-se então calcular os fluxos de mássicos no reator, a vazão mássica de vapor que a caldeira produzirá com a utilização do glicerol, assim como a energia térmica do glicerol.

Para realizar o cálculo de demanda térmica no reator precisa-se de algumas propriedades tais como, entalpia de formação, calor específico, vazão mássica, massa específica e o PCI tanto do óleo vegetal, óleo de fritura, biodiesel e metanol. Já para o consumo de vapor a entalpia e calor específico da água são necessários.

Para matérias primas (óleo de soja e de fritura) e o biodiesel há a necessidade de se obter a fórmula molecular e a entalpia de formação que será calculada na próxima seção. As outras propriedades de todas as substâncias presentes na reação serão retiradas da literatura.

Lembrando que para o glicerol os cálculos para estas propriedades já foram mencionadas e analisadas nos capítulos 4 e 5.

É importante ressaltar que para cálculos reais pode se admitir que a reação de transesterificação ocorre com uma relação molar 6:1 (metanol: óleo), 1% de hidróxido de sódio (com relação ao óleo em base mássica), uma temperatura de reação de 60° e 400 kPa. Após a reação uma parte do metanol é recuperado o qual é injetado no reator novamente com o catalisador e metanol (primeiro uso). Estes fluxos são bombeados e introduzidos no “reator de

transesterificação”. O óleo virgem é aquecido antes da entrada no reator. O fluxo de saída do reator segue para o equipamento de destilação (CORONADO, 2010).

Na saída do equipamento de destilação a vácuo, se recupera aproximadamente 11,5% do metanol do fluxo de biodiesel. A destilação a vácuo é usada para manter a temperatura abaixo de 150 °C. O metanol extraído nesse processo é misturado com o fluxo de metanol fresco no começo do processo de transesterificação.

A Figura 6.8 apresenta um esquema do reator com as entradas dos reagentes e a saída dos produtos.

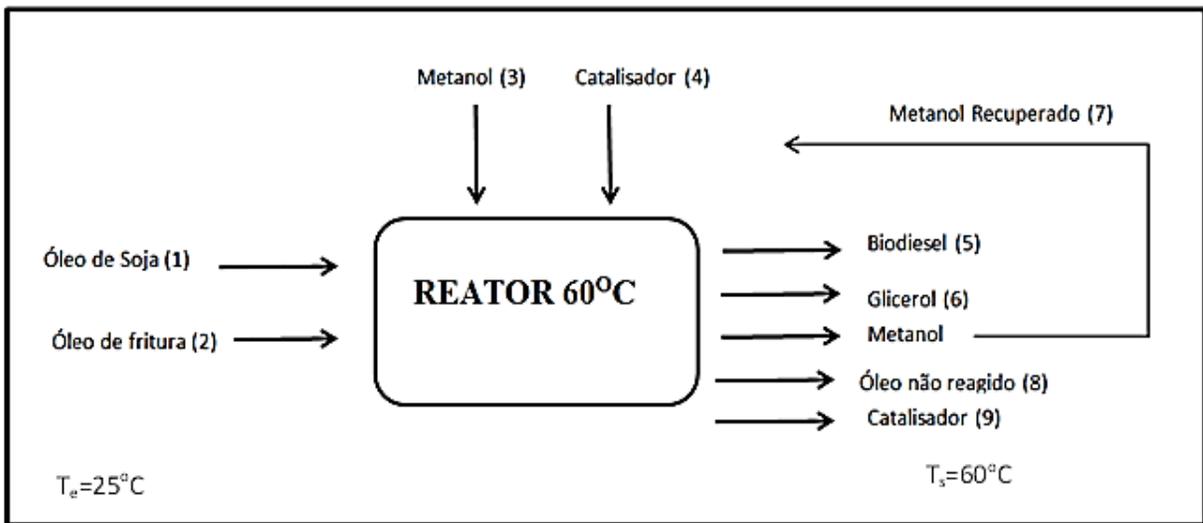


Figura 6.8 - Desenho esquemático do reator.

No processo de transesterificação para a planta em estudo, a matéria prima reagindo com o catalisador  $\text{CH}_3\text{NaO}$  (metóxido de sódio) e o metanol resultam em:

- 85% em massa do óleo total da entrada no reator em biodiesel;
- 16% em massa em glicerol bruto;
- 15% em massa do óleo não reagido e
- 11,5% em massa do metanol é recuperado.

A reação de transesterificação que acontece no reator, a 60°C, tem como entrada 2800 ton/h de óleo de soja ( $m_1$ ) e 1262 ton/h de óleo de fritura ( $m_2$ ), totalizando 4062 ton/h de óleo.

## 6.4.1 COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO BIODIESEL

A composição química é importante para o desenvolvimento da fórmula molecular representativa e conseqüentemente para o cálculo da entalpia de formação, que é uma propriedade importante para o cálculo da demanda térmica do reator.

A composição do óleo de soja está descrita na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição do óleo de soja (TAPASVI,2005).

Ácido	Fórmula	M (g/mol)	% Mássica
<b>Palmítico</b>	$C_{16}H_{32}O_2$	256,43	11
<b>Estearico</b>	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	4
<b>Oleico</b>	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	23
<b>Linoleico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	280,47	54
<b>Linolênico</b>	$C_{18}H_{30}O_2$	278,44	8

A massa molecular deste óleo é de 872,87 g/mol (TAPASVI, 2005).

A composição química do biodiesel está apresentada na Tabela 6.2. Escolheu-se esta composição de biodiesel oriundo de óleo de fritura apenas, pois não há muita diferença entre o óleo de soja e o óleo de fritura.

Tabela 6.2 - Composição química do biodiesel (MITTEBACH,1988).

Elemento Químico	% Massa
<b>C</b>	76,77
<b>H</b>	12
<b>O</b>	11,2
<b>S</b>	0,03

A massa molecular do biodiesel oriundo do óleo de fritura é de 292,3g/mol (MITTEBACH, 1988).

A Tabela 6.3 apresenta composição para o óleo de fritura. A massa molecular deste óleo de fritura é de 856 g/mol (CHHETRI, 2008).

Tabela 6.3 - Composição do óleo de fritura (CHHETRI,2008).

<b>Componente</b>	<b>M</b>	<b>% Massa</b>	<b>Fórmula Química</b>
<b>Ácido Mirístico</b>	228,3709	0,90	$C_{14}H_{28}O_2$
<b>Ácid Palmítico</b>	256,42	20,40	$C_{16}H_{32}O_2$
<b>Ácido Palmitoleico</b>	254,408	4,60	$C_{16}H_{30}O_2$
<b>Ácido Steriático</b>	284,48	4,80	$C_{18}H_{36}O_2$
<b>Ácido Oleico</b>	282,46	52,90	$C_{18}H_{34}O_2$
<b>Ácido Linoleico</b>	280,45	13,50	$C_{18}H_{30}O_2$
<b>Ácido Linoleico</b>	278,43	0,80	$C_{18}H_{32}O_2$
<b>Ácido Arachidic</b>	312,53	0,12	$C_{20}H_{40}O_2$
<b>Ácido Eicosenic</b>	310,20	0,84	$C_{20}H_{38}O_2$
<b>Ácido Behenic</b>	340,58	0,03	$C_{22}H_{34}O_2$
<b>Ácido Erucic</b>	338,568	0,07	$C_{22}H_{42}O_2$
<b>Ácido Tetracosanic</b>	368,64	0,04	$C_{24}H_{38}O_2$

Realizou-se o cálculo das massas moleculares para uma averiguação e constatou-se praticamente o mesmo valor reportado na literatura de cada um. Para exemplificar, se calculará a  $M_{\text{óleo de soja}}$ .

A Equação 6.9 descreve o cálculo da massa molecular de um óleo (GONZÁLEZ, 2006).

$$M_{\text{óleo}} = 3(\sum_{i=1}^N x_i M_i) + M_{CH-C-CH} \quad (6.9)$$

$$M_{\text{óleo de soja}} = 3((256,43 * 0,11) + (284,48 * 0,04) + (282,47 * 0,23) + (280,47 * 0,54) + (278,44 * 0,08)) + 38,05$$

$$M_{\text{óleo de soja}} = 872,9 [g/mol]$$

Com os valores apresentados é possível obter a fórmula molecular das matérias primas. Para o biodiesel não é necessário, pois a literatura já fornece a porcentagem mássica de cada elemento químico.

Os óleos são formados por carbono, hidrogênio e oxigênio então é necessário calcular a quantidade destes elementos. As Equações 6.10 a 6.15 apresentam a metodologia. (COSTA, 2009).

Para o cálculo do carbono:

$$M_{C\ total} = 3(\sum_{i=1}^N x_i M_{Ci}) + M_{C-C-C} \quad (6.10)$$

$$n_C = \frac{M_{C\ total}}{M_C} \quad (6.11)$$

Para o cálculo do hidrogênio:

$$M_{H\ total} = 3(\sum_{i=1}^N x_i M_{Hi}) + M_{H-H} \quad (6.12)$$

$$n_H = \frac{M_{H\ total}}{M_H} \quad (6.13)$$

Para o cálculo do oxigênio:

$$M_{O\ total} = 3(\sum_{i=1}^N x_i M_{Oi}) \quad (6.14)$$

$$n_O = \frac{M_{O\ total}}{M_O} \quad (6.15)$$

Para exemplificar esta metodologia a seguir é apresentado o desenvolvimento para o óleo de soja.

$$M_{C\ total} = 3((16 * 12 * 0,11) + (18 * 12 * 0,04) + (18 * 12 * 0,23) + (18 * 12 * 0,54) + (18 * 12 * 0,08)) + 36,03$$

$$M_{C\ total} = 676,64\ gC/mol\ de\ óleo$$

$$n_C = \frac{676,64}{12,01} = 56,34\ átomos\ de\ carbono$$

$$M_{H\ total} = 3((32 * 1,008 * 0,11) + (36 * 1,008 * 0,04) + (34 * 1,008 * 0,23) + (32 * 1,008 * 0,54) + (30 * 1,008 * 0,08)) + 2,02$$

$$M_{H\ total} = 100,179 \text{ [gH / mol de \u00f3leo]}$$

$$n_C = \frac{100,179}{1.008} = 99,38 \text{ \u00e1tomos de hidrog\u00eancio}$$

$$M_{O\ total} = 3((2 * 16 * 0,11) + (2 * 16 * 0,04) + (2 * 16 * 0,23) + (2 * 16 * 0,54) + (2 * 16 * 0,08))$$

$$M_{O\ total} = 96 \text{ gO / mol de \u00f3leo}$$

$$n_O = \frac{96}{16} = 6 \text{ \u00e1tomos de oxig\u00eancio}$$

F\u00f3rmula molecular representativa ao \u00f3leo de soja \u00e9: **C<sub>56,34</sub>H<sub>99,38</sub>O<sub>6</sub>**

Esta f\u00f3rmula tem a representa\u00e7\u00e3o em porcentagem m\u00e1ssica de: 77,79%C, 11,47%H e 10,99%O, Shool (2008), reporta os valores de 78,8%C, 11,7%H e 10,3%O.

Foram realizados os c\u00e1lculos para o \u00f3leo de fritura e o biodiesel seguindo esta mesma metodologia que \u00e9 apresentada no Cap\u00edtulo 7.

## 6.4.2 C\u00c1LCULO DA ENTALPIA DE FORMA\u00c7\u00c3O

Para as mat\u00e9rias primas e o biodiesel utilizou-se o Princ\u00edpio de Hess (Lei de Hess) para o c\u00e1lculo da entalpia de forma\u00e7\u00e3o. J\u00e1 para o glicerol a metodologia foi descrita no cap\u00edtulo 5, e para o metanol utilizou-se o valo reportado por Tapasvi (2005) estes valores s\u00e3o apresentados na pr\u00f3xima se\u00e7\u00e3o.

Para as rea\u00e7\u00f5es de combust\u00e3o \u00e9 poss\u00edvel calcular a entalpia de forma\u00e7\u00e3o de um composto, conhecendo-se as entalpias de forma\u00e7\u00e3o dos produtos de combust\u00e3o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, considerando o balan\u00e7o estequiom\u00e9trico da rea\u00e7\u00e3o.

O princ\u00edpio de Hess pode ser representado no caso de uma rea\u00e7\u00e3o pela Equa\u00e7\u00e3o 6.16.

$$\Delta h_c^0 = h_p - h_r^0 \tag{6.16}$$

Onde:

$\Delta h_c^0$  : Entalpia de combustão [kJ/kg];

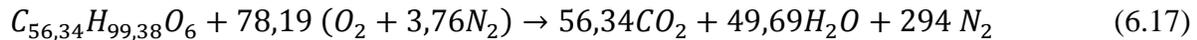
$h_p$ : Entalpia dos produtos presentes na reação de combustão [kJ/kg];

$h_r^0$  : Entalpia dos reagentes presentes na reação de combustão [kJ/kg].

A entalpia de combustão é o próprio PCI do óleo.

A seguir, a modo de exemplo, se calculará a entalpia de formação do óleo de soja.

Com a fórmula molecular desenvolvida no item anterior, primeiramente é necessário realizar a reação de combustão estequiométrica e completa, descrita na Equação 6.17.



A entalpia de formação para o  $CO_2$  é -393,51 [kJ/mol] e para a  $H_2O$  é de -285,84 [kJ/mol] (HIMMELBLAU, 2006). Para gases como o nitrogênio a entalpia de formação é nula. O PCI para o óleo de soja utilizado foi reportado por Demirbas (2008), cujo valor é de 39440[kJ/kg].

Pela equação 6.16 tem-se:

$$-PCI_{\acute{o}leo} = (\vartheta \bar{h}_f^o)_{CO_2} + (\vartheta \bar{h}_f^o)_{H_2O} + (\vartheta \bar{h}_f^o)_{N_2} - (\vartheta \bar{h}_f^o)_{\acute{o}leo}$$

$$-34425,99 = (56,34 (-393,51)) + (49,69)(-285,84) - (1 \bar{h}_f^o)_{\acute{o}leo}$$

$$\bar{h}_f^o = -2231,43,75 [kJ/kg]$$

Os resultados do óleo de fritura e do biodiesel serão apresentado no Capítulo 7.

### 6.4.3 CÁLCULO DA DEMANDA TÉRMICA NO REATOR

Para calcular a demanda térmica no reator (Figura 6.8) é necessário primeiramente realizar um balanço de massa e energia neste reator.

### 6.4.3.1 CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA E ENERGIA

Na Tabela 6.4 são apresentadas as principais propriedades de cada reagente e produto da reação de transterificação para o balanço de massa e de energia.

Devido à pequena vazão mássica e por não ter influência térmica, o catalisador não foi considerado no balanço de energia. Para o glicerol a entalpia de formação apresentado nesta tabela é segundo o PCI obtido experimentalmente (19,52 kJ/kg).

Tabela 6.4 - Propriedades utilizadas para o balanço de massa no reator.

Item	Substância	M <sup>1</sup> [g/mol]	c <sub>p</sub> <sup>1</sup> [kJ/kg°C]	ρ <sup>1</sup> [g/l]	$\bar{h}_f^o$ <sup>2</sup> [kJ/kg]	Referências
1	Óleo de soja	827,87	1,917	913,8	-2231,43	Costa, (2009)
2	Óleo de fritura	856	1,670	930,9	-3866,46	Chhetri <i>et al</i> ; (2008), Moecke et al; (2012), Clayden, (2012)
3 e 7	Metanol	32,04	2,440	790	-7447,72 <sup>1</sup>	Tapasvi, (2005)
4	Metóxido de Sódio	841,58	--	54	--	Costa (2009)
5	Biodiesel	292,30	1,917	885	-749,54	Costa (2009)
6	Glicerol bruto	54,11 <sup>2</sup>	2,320	--	-12501,85	Tapasvi (2005)

<sup>1</sup>Valores retirados da literatura. <sup>2</sup>Valores calculados.

De porte desses dados e seguindo a descrição do processo mencionado é possível encontrar as vazões mássicas pelo balanço de massa das substâncias envolvidas na reação de transterificação.

### 6.4.3.2 BALANÇO DE MASSA

#### a. Biodiesel

$$\dot{m}_5 = 0,85 \dot{m}_{\text{óleo total}}. \quad (6.18)$$

$$\dot{m}_5 = 0,85 \cdot 4062 = 3452,7 \text{ [ton/h]}$$

#### b. Glicerol

$$\dot{m}_6 = 0,16 \dot{m}_{\text{óleo total}}. \quad (6.19)$$

$$\dot{m}_6 = 0,16 \cdot 4062 = 649,92 \text{ [ton/h]}$$

#### c. Metanol

Utilizando a proporção molar de 6 moles de metanol para 1 mol de óleo. Conhecendo a massa específica do óleo (913,8 [g/l]), do metanol (790 [g/l]) e a massa molecular do biodiesel (292,3[g/l]).

A quantidade de metanol necessário para um litro de óleo é de 0,758068 litros de metanol, ou seja:

$$\dot{m}_3 = 933,608 \text{ [ton/h]} \quad (6.20)$$

#### d. Metanol Recuperado

$$\dot{m}_7 = 0,115 \dot{m}_{\text{óleo}} \quad (6.21)$$

$$\dot{m}_7 = 0,115 \cdot (4062) = 467,13 \text{ [ton/h]}$$

#### e. Óleo que não reagiu

$$\dot{m}_8 = 0,15 \dot{m}_{\acute{o}leo} \quad (6.22)$$

$$\dot{m}_8 = 0,15 \cdot 4062 = 609,3 \text{ [ton/h]}$$

**f. Catalisador**

$$\dot{m}_3 = 0,01 \dot{m}_{\acute{o}leo} \quad (6.23)$$

$$\dot{m}_3 = 0,01 \cdot 4062 = 40,62 \text{ [ton/h]}$$

**6.4.3.3 BALANÇO DE ENERGIA:**

Com as vazões mássicas, as propriedades apresentadas na Tabela 6.4 e com o balanço de energia foi obtido a demanda térmica do reator ( $\dot{Q}_r$ ). Este cálculo foi realizado apenas para o glicerol bruto da SP-B. Descrita abaixo.

Utilizando a Eq. (6.4) pode-se construir a seguinte Eq. (6.24).

$$(\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3) + \dot{Q}_r = (\dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_6 h_6 + \dot{m}_7 h_7 + \dot{m}_8 h_8) \quad (6.24)$$

Desenvolvendo a Eq.6.24 segundo a Eq.6.5 tem-se a Equação 6.25.

$$\begin{aligned} & \dot{m}_1 \left[ \left( \bar{c}_{p1} (T_E - T_{REF.}) \right) + \Delta \bar{h}_{f1}^\circ \right]_{\acute{o}leo\ soja} + \dot{m}_2 \left[ \left( \bar{c}_{p2} (T_E - T_{REF.}) \right) + \Delta \bar{h}_{f2}^\circ \right]_{\acute{o}leo\ fritura} + \\ & \dot{m}_3 \left[ \left( \bar{c}_{p3} (T_E - T_{REF.}) \right) + \Delta \bar{h}_{f3}^\circ \right]_{metanol} + \dot{Q}_r = \dot{m}_5 \left[ \left( \bar{c}_{p5} (T_E - T_S) \right) + \Delta \bar{h}_{f5}^\circ \right]_{biodiesel} + \\ & \dot{m}_6 \left[ \left( \bar{c}_{p6} (T_E - T_S) \right) + \Delta \bar{h}_{f6}^\circ \right]_{glicerol} + \dot{m}_7 \left[ \left( \bar{c}_{p7} (T_E - T_S) \right) + \Delta \bar{h}_{f7}^\circ \right]_{metanol\ recuperado} + \\ & \dot{m}_8 \left[ \left( \bar{c}_{p8} (T_E - T_S) \right) + \Delta \bar{h}_{f8}^\circ \right]_{\acute{o}leo\ n\tilde{a}o\ reagido} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Para exemplificar o cálculo da demanda térmica do reator, são utilizados os valores da Tabela 6.4 e as vazões mássicas apresentadas acima para o glicerol bruto (MATURANA, 2011).

$$\begin{aligned}
& 2800[(1,917(25 - 25)) + (-2231,43)]_{\text{óleo soja}} \\
& + 1262 [(1,67(25 - 25)) + (-3866,46)]_{\text{óleo fritura}} \\
& + 933,608 [(2,55(25 - 25)) + (-7447,72)]_{\text{metanol}} + \dot{Q}_r \\
& = 345,270[(1,917(180 - 25)) + (-749,54)]_{\text{biodiesel}} \\
& + 649,920 [(2,32(180 - 25)) + (-12501,85)]_{\text{glicerol}} \\
& + 467,130 [(2,55(180 - 25)) + (-7447,72)]_{\text{metanol recuperado}} \\
& + 609,300 [(1,917(180 - 25)) + (-2231,43)]_{\text{óleo não reagido}}
\end{aligned}$$

$$\dot{Q}_r = 8,044E^5 [kW]$$

#### 6.4.4 CÁLCULOS DO CONSUMO DE VAPOR NA CALDEIRA E A POTÊNCIA TÉRMICA DO GLICEROL

Com o cálculo da demanda térmica do reator e sabendo que o consumo de vapor na caldeira utilizando combustíveis convencionais é de 10 ton/h, será possível verificar se o glicerol bruto será capaz de suprir a demanda térmica da planta.

Para este cálculo utilizou-se a Equação 6.8 descrita acima.

A Tabela 6.6 apresenta os valores de PCI do glicerol bruto reportado por (MATURANA, 2011) e o obtido experimentalmente para o glicerol bruto da SP-BIO, para o cálculo do consumo de vapor da caldeira.

Tabela 6.5- Valores de PCI da glicerol utilizados para o cálculo do consumo de vapor.

Combustível	PCI [kJ/kg]
Glicerol Bruto <sup>1</sup>	20424
Glicerol Bruto <sup>2</sup>	19520

<sup>1</sup>Maturana, 2011. <sup>2</sup>Estudo de caso (SP-BIO).

De modo a exemplificar utilizou-se o PCI obtido por Maturana (2011), para o cálculo da geração de vapor descrito na Equação (6.8).

$$\dot{m}_{vapor} = \frac{(0,85)(649920/3600)(20424)}{(2778,2-104,89)} = 1172,378[kg/s]$$

$$\dot{m}_{vapor} = 325,66 [ton/h] \text{ de vapor gerado pela caldeira}$$

Com a Equação 6.8 é possível obter a vazão mássica de vapor além da potência térmica, do glicerol. A seguir, a modo de exemplo, se calculará a energia térmica do glicerol bruto (MATURANA, 2011), utilizando a formulação mencionada.

$$E_{térmica} = (0,85)(649920)(20424) = 1,128287177 E^{10} [kJ/h]$$

$$E_{térmica} = 3,134 E^6 [kW]$$

No capítulo 7 são apresentados os resultados da potência térmica e consumo de vapor da caldeira variando-se a sua eficiência, tanto para o glicerol bruto reportado por Maturana, (2011), quanto para o glicerol bruto da SP-BIO.

## Capítulo 7

### RESULTADOS

#### 7.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Como mencionado previamente, o glicerol bruto utilizado é derivado do óleo de soja. Originalmente em estado líquido, cor marrom escura, odor forte de consistência ultraviscoso como pode ser observada na Figura 7.1. Este glicerol bruto passou por processos de neutralização que consiste na remoção dos sais e do metanol, resultando em um glicerol menos viscoso de cor marrom clara, com menos odor (Figura 7.2). Para uma melhor comparação foi realizada a caracterização também da glicerina pura (°USP).



Figura 7.1 - Glicerol bruto empregada no estudo.

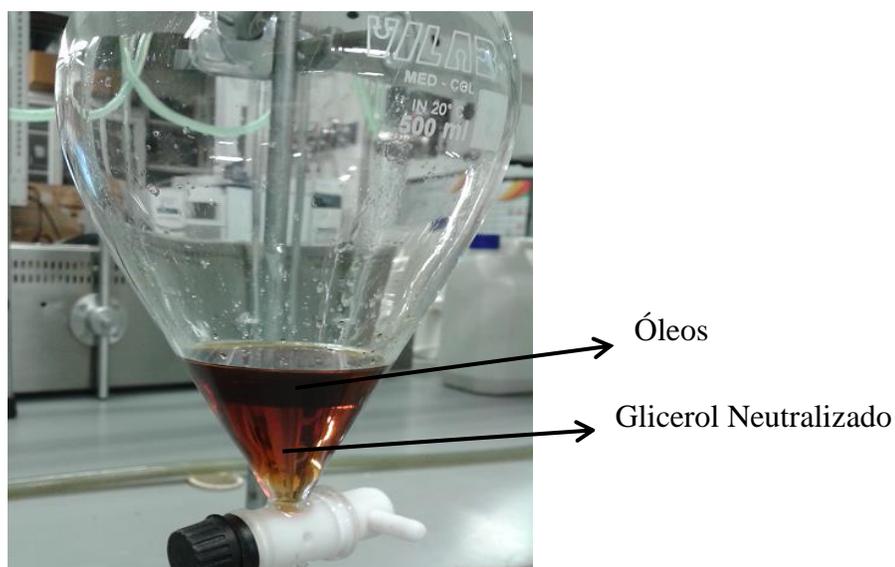


Figura 7.2 - Resultado da neutralização do glicerol bruto.

A Tabela 7.1 apresenta os resultados da titulação do glicerol bruto, o qual determinou-se a quantidade de sabão e do catalizador.

Tabela 7.1 - Resultados de pH da titulação para as três amostras.

	V <sub>1</sub> (NaOH)[ml]	V <sub>2</sub> (Sabão)[ml]	Massa [g]
<b>Amostra 1</b>	1,73	2,9282	2,1677
<b>Amostra 2</b>	1,52	2,8499	2,1045
<b>Amostra 3</b>	4,16	9,5838	7,0124

Com esses valores é possível calcular a porcentagem em Massa do catalisador e do sabão presentes no glicerol bruto.

Para o cálculo da porcentagem massa do sabão foi adotado uma massa molar do sabão ( $M_{\text{sabão}}$ ) de 274 g/mol, este valor é usual, o laboratório PFA forneceu este valor para o cálculo.

Durante a experiência notou-se um valor alto de sabão para as duas primeiras amostras, assim fazendo a mesma experiência para uma terceira amostra, constatando que realmente o glicerol possui uma alta concentração de sabão.

A Tabela 7.2 demonstra o resultado dos cálculos segundo as Equações 4.4 e 4.5 com o valor da porcentagem com o desvio.

Tabela 7.2 - Resultados da % em massa para o Catalisador (NaOH) e para o sabão.

	% Massa NaOH	% Massa Sabão
<b>Amostra 1</b>	1,573	7,42
<b>Amostra 2</b>	1,429	8,50
<b>Amostra 3</b>	1,169	10,45
$\bar{X}$	<b>1,4±0,2</b>	<b>9±1</b>

Depois da experiência notam-se duas fases bem distintas (Figura 7.3), sendo uma delas a de óleo, muito grande para a quantidade da amostra analisada, isso significa que há muito sabão e que o óleo de soja utilizado para a geração de biodiesel é muito ácido, assim há a necessidade de melhorar o processo de controle da acidez do óleo de soja.



Figura 7.3- Amostras após a titulação.

Dois componentes que constituem o glicerol bruto são: o metanol e as cinzas.

Utilizando as Equações 4.1 e 4.2 os resultados respectivamente são:

$$\% \text{ em massa de cinza}_{\text{recipiente 1}} = 3,5457$$

$$\% \text{ em massa de cinza}_{\text{recipiente 2}} = 3,51137$$

$$\bar{X} = 3,52 \pm 0,02 \% \text{ em massa de cinzas}$$

A partir desses cálculos pode-se concluir que há uma pequena quantidade de cinzas neste glicerol bruto analisado. Maturana (2011) reporta que as cinzas no glicerol bruto estudado, oriundo de sebo bovino, é 4% em massa. No estudo de Patzer (2007), o glicerol bruto, oriundo da soja, apresenta um teor de cinzas de 3,805 % estes dois valores de cinzas são similares ao encontrado neste estudo. Mas é importante ressaltar que a comparação entre os gliceróis é complicada por diversos fatores, tais como, matéria prima, processo de fabricação, catalisador, por exemplo, modificam muito as propriedades físico-químicas e as quantidades de resíduos no glicerol.

O teor de cinzas é importante para a queima do glicerol, pois as cinzas englobam todos os minerais incombustíveis e é composta basicamente de óxidos, tais como a alumina, óxido de cálcio, óxido de magnésio, que danificam os equipamentos de queima, por exemplo, neste estudo de caso o gerador de vapor.

Utilizando a Equação 4.3, e com as massas de cada amostra, o resultado encontrado é:

$$\% \text{ em massa de metanol} = 0,8$$

Com este resultado observa-se que utilizou-se pouca concentração de metanol na transterificação do óleo de soja. Maturana (2011) em seu estudo encontrou um teor de 7,6% em massa de metanol.

A quantidade de metanol é muito pequena para um glicerol bruto (metilado), que geralmente possui uma quantidade de 10-20% de metanol, portanto a baixa quantidade de metanol pode ser devido ao tempo de armazenamento ou a temperatura de aquecimento na experiência realizada, essa temperatura pode ter sido insuficiente para que todo o metanol tenha evaporado.

A Tabela 7.3 apresenta os resultados da análise elementar e do PCS.

Os resultados encontrados do PCS são satisfatórios, pois se enquadram na faixa de mínimo e máximo das literaturas mencionadas no capítulo 3. O glicerol neutralizado apresentou o menor PCS devido à quantidade de água presente ainda na glicerina.

Tabela 7.3 - Resultados da análise elementar e do PCS.

% Massa	Glicerol bruto	Glicerol Neutralizado	Glicerina Pura <sup>1</sup>
<b>C</b>	43,90	54,03	36,71
<b>H</b>	9,16	7,30	5,35
<b>N</b>	0,79	--	0,29
<b>O</b>	35,88	32,75	52,64
<b>S</b>	0,08	--	--
<b>H<sub>2</sub>O</b>	6,67	4,32	2,89
<b>Cinzas</b>	3,52	1,59	2,11
<b>PCS (MJ/kg)</b>	24,4	16,8	17,7

<sup>1</sup>Glicerina Pura (USP<sup>o</sup>) utilizada na experiência para comparação.

Os valores de PCI da literatura e os encontrados experimentalmente estão apresentados na Figura 7.4 para uma melhor comparação.

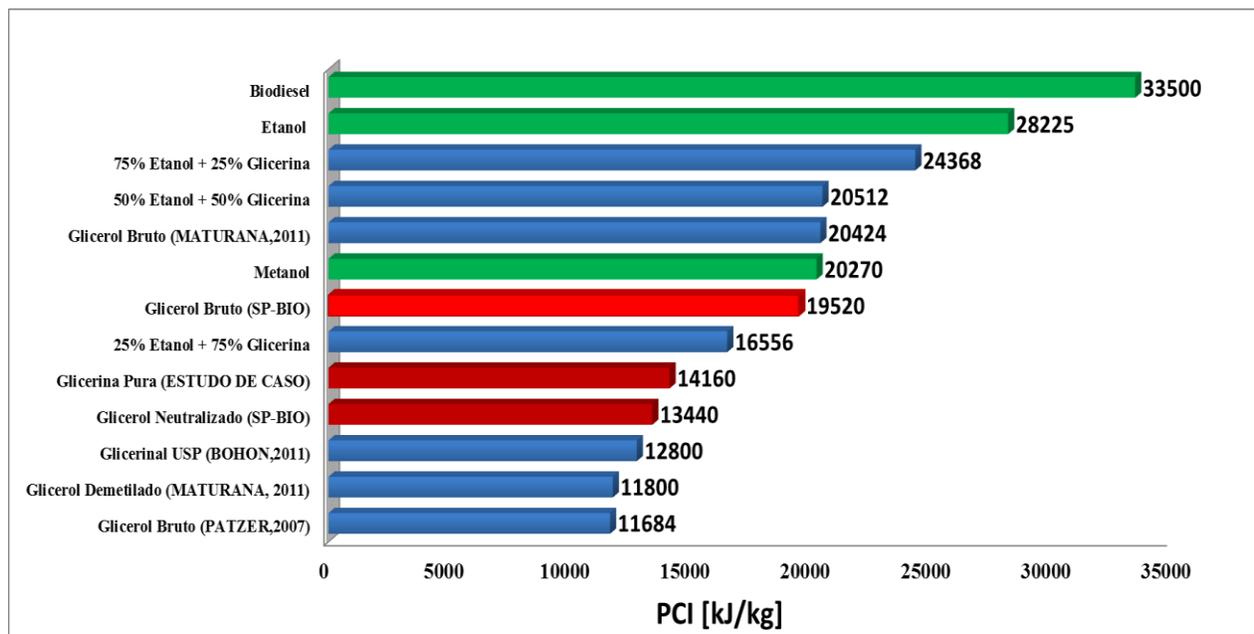


Figura 7.4 - PCI dos combustíveis.

Onde:

- Valores dos combustíveis tradicionais (MATURANA, 2011).
- Valores dos combustíveis estudados.
- Valor obtido experimentalmente do glicerol bruto.
- Valores obtidos experimentalmente para glicerina pura e o glicerol neutralizado.

O glicerol bruto da SP-Bio apresenta um ótimo PCI, comparado com combustíveis como o metanol, mas muito abaixo do PCI do etanol e biodiesel. Uma opção seria misturar o glicerol bruto com etanol, mas este deveria passar por neutralização dos sais que não diminuísse tanto o PCI como na experiência realizada.

### 7.1.1 TGA

Nas Figuras 7.5 a 7.7 podem-se observar os resultados, gerados pelo *software* da experiência, em relação à quantidade em porcentagem de umidade, volátil e cinzas presentes no glicerol bruto, neutralizado e da glicerina pura respectivamente.

Para todas as amostras, o comportamento da experiência é que na primeira etapa quando se aqueceu até 120 °C (evento i) o primeiro componente a perder massa foi a água, depois com o aquecimento até 800 °C os materiais voláteis e por último na segunda etapa os resíduos (cinzas). Nas amostras analisadas não detectou-se a presença de  $C_{\text{fixo}}$ .

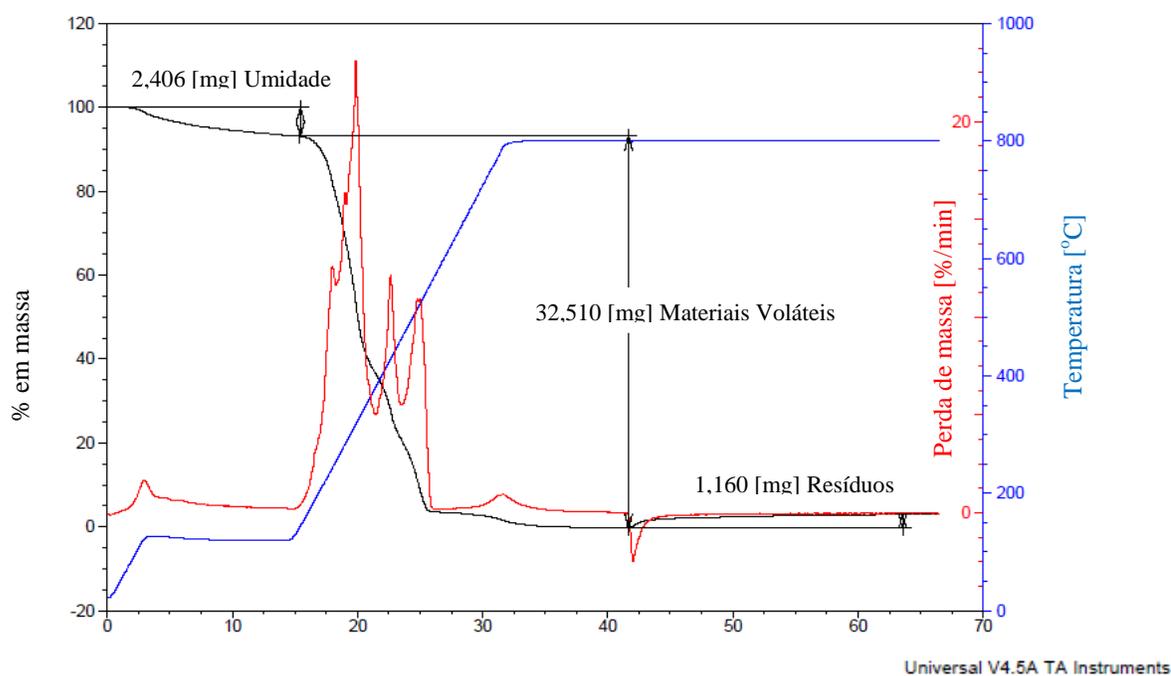


Figura 7.5 - Resultado do TGA do glicerol bruto.

A primeira perda de massa para o glicerol bruto (evento i) foi de 6,67% tendo início sob a temperatura de 40°C e finalizada em 120°C. Considerando a composição química deste glicerol (Tabela 7.8), esta perda foi consequência da remoção do conteúdo da água, metanol e provavelmente, algumas outras substâncias também voláteis associadas ao processo de fabricação de biodiesel, tais como, resíduos de catalisadores, sebo ou ácido graxo. Então é necessário mencionar que esta perda correspondeu aos materiais voláteis e a volatilidade tem um efeito importante na vaporização do combustível que afeta a mistura ar-combustível e consequentemente a combustão.

A perda de massa mais importante ocorreu no segundo evento do processo de decomposição do glicerol bruto a temperatura de 180°C a 800°C que correspondeu a 90,11% da massa inicial. Esta extensa perda de massa pode ser explicada pela decomposição de todo glicerol e de parte da MONG. O terceiro evento é a perda de resíduos, tais como, as cinzas e sais, que corresponde um valor de 3,21% e aconteceu sob uma temperatura de 800°C quando injeta-se ar e ocorre a combustão.

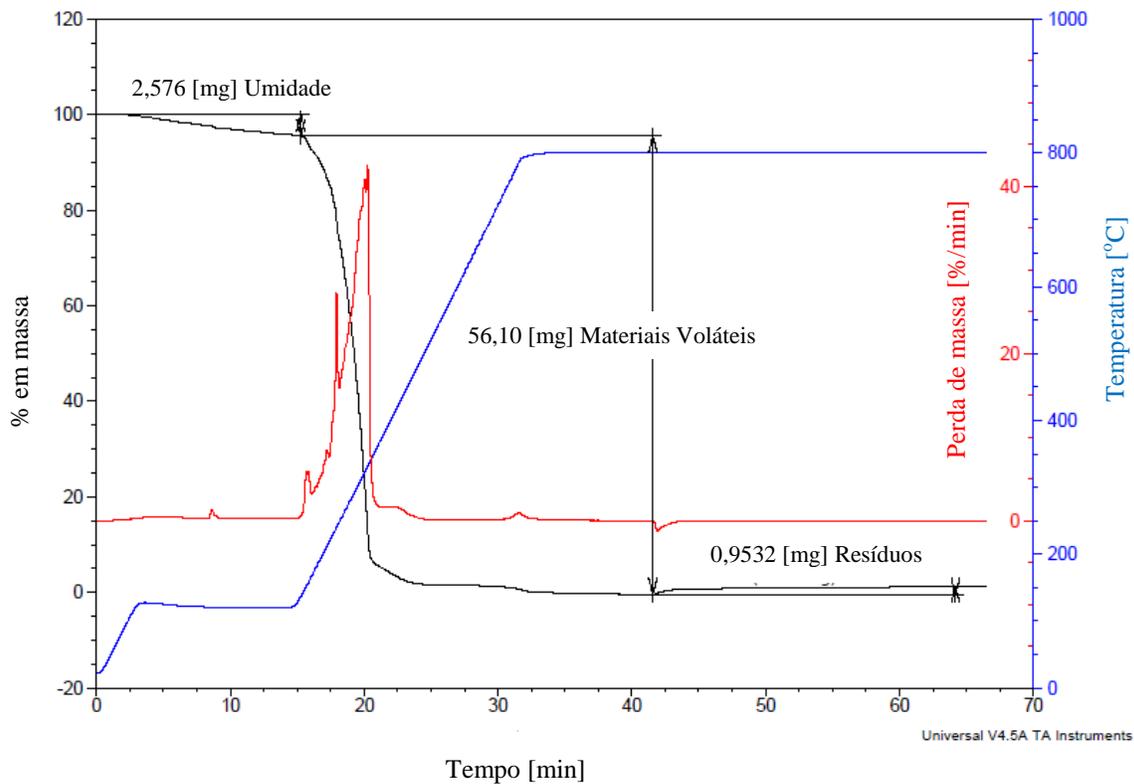


Figura 7.6 - Resultado do TGA do glicerol neutralizado.

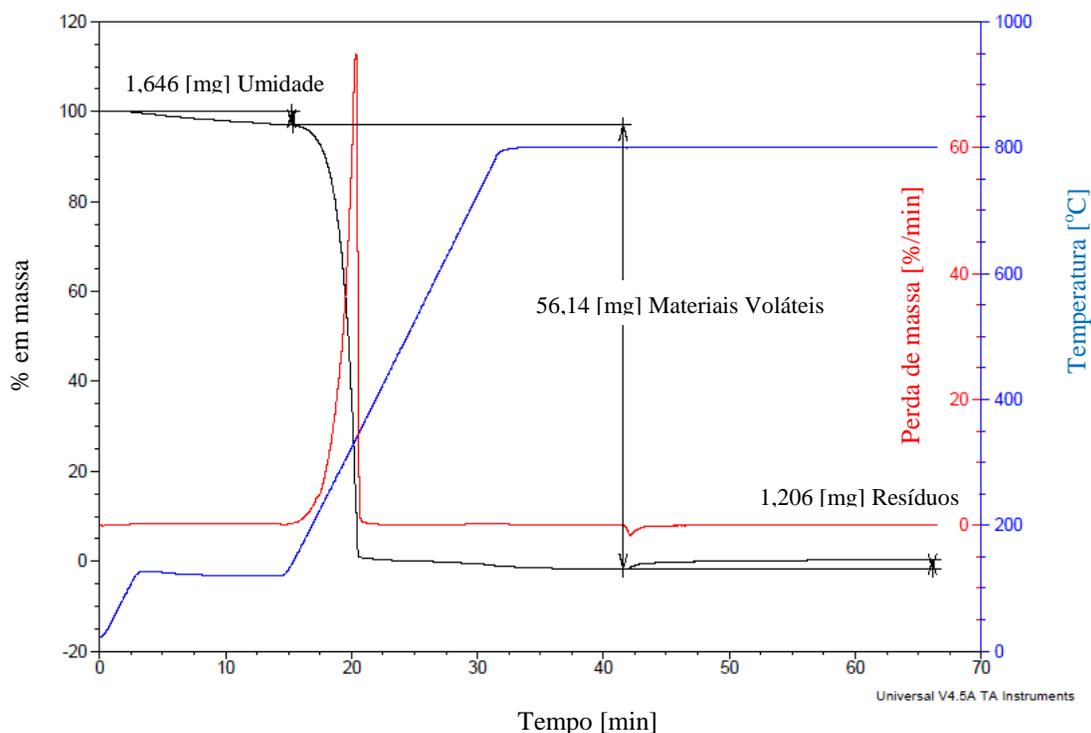


Figura 7.7 - Resultado do TGA da glicerina pura.

Entretanto, a curva da perda de massa para decomposição do glicerol neutralizado mostra um comportamento semelhante a glicerina pura, porém em três eventos sendo o segundo com uma magnitude maior que é a perda de voláteis que corresponde 94,08% da massa do glicerol a uma temperatura de 200°C a 780°C aproximadamente, que correspondeu a decomposição de todo glicerol e MONG contidos nesta amostra. Já o primeiro evento perdendo água que corresponde 4,32% da perda da massa e por último os resíduos que representam 1,6% aproximadamente de perda de resíduos.

Com relação à análise da decomposição da glicerina °USP, a curva da perda de massa dessa amostra mostra que o processo foi praticamente desenvolvido em uma etapa, significando 95% da perda de massa. Essa perda ocorreu aproximadamente a 180°C a 800°C, deixando a umidade com 3,21% e os resíduos com 2,1%. É importante frisar que não é comum uma glicerina pura conter uma quantidade grande de umidade e/ou cinzas, mas como existem vários graus de pureza então os resultados são satisfatórios.

Superpôs-se o glicerol bruto e o neutralizado (Figura 7.8), e as três amostras na Figura 7.9, para uma melhor comparação do comportamento, descritos acima, de cada um sob o efeito de aquecimento.

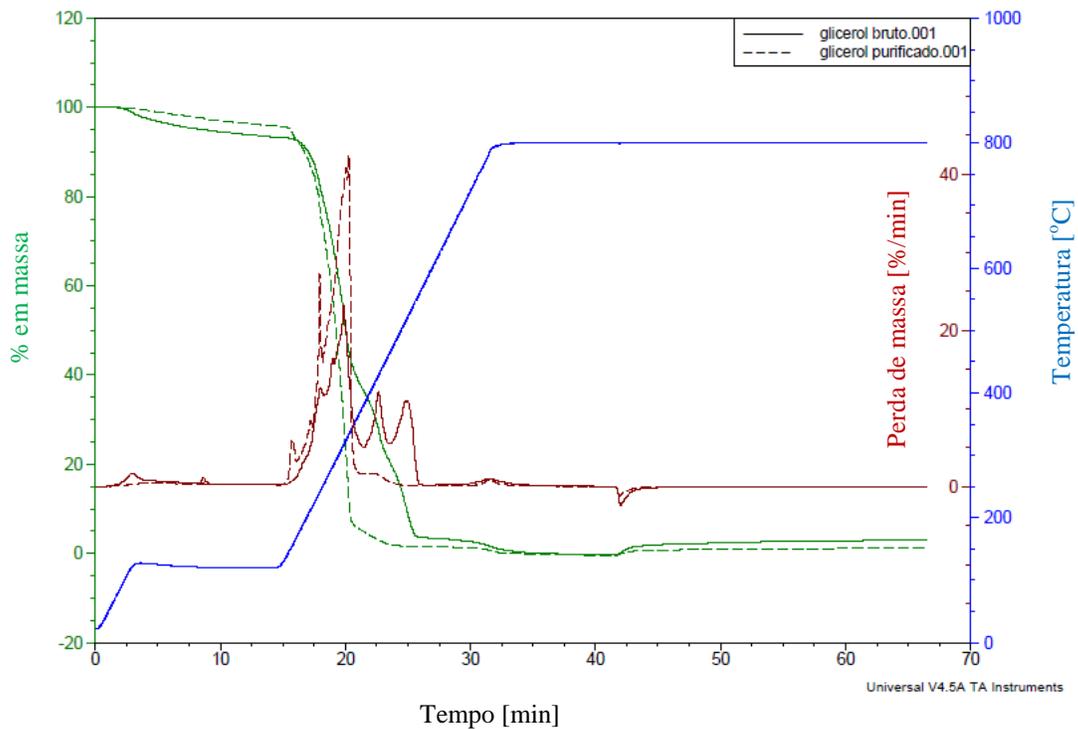


Figura 7.8 - Comparação do TGA do glicerol bruto e do glicerol neutralizado.

Com a Figura 7.8 fica evidente que a quantidade de materiais voláteis no glicerol neutralizado é maior que do glicerol bruto, assim como a porcentagem de umidade e de resíduos no glicerol bruto é maior como esperava-se.

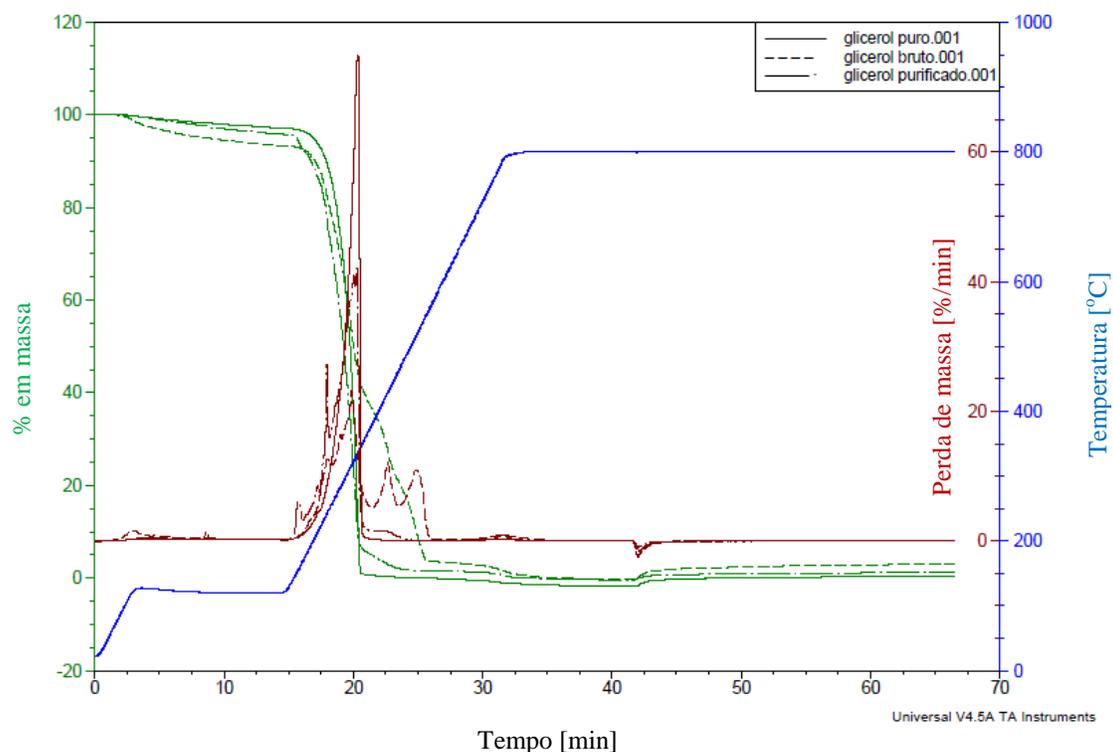


Figura 7.9 - Comparação do TGA para os três tipos de gliceróis analisados

Com esta análise observa-se que a concentração de umidade e resíduos caiu enquanto de matérias voláteis aumentaram do glicerol bruto para a glicerina pura. Nesta análise pode-se concluir que a neutralização foi realizada com bons resultados, pois a glicerol neutralizado se assemelha muito mais com a glicerina pura que com o glicerol bruto.

A Tabela 7.4 apresenta o resumo dos resultados do TGA quanto a massa perdida de cada composto e % da perda dessa massa.

Tabela 7.4 - Resultados do TGA de cada tipo de glicerol

Amostra	Umidade		Voláteis		Resíduos	
	Massa [mg]	% massa	Massa [mg]	% massa	Massa [mg]	% massa
<b>Glicerol bruto</b>	2,406	6,67	32,5	90,11	1,160	3,21
<b>Glicerol neutralizado</b>	2,576	4,32	56,10	94,08	0,9532	1,598
<b>Glicerina Pura</b>	1,648	2,89	54,14	95,07	1,206	2,116

## 7.1.2 IR - ATR

Nas Figuras 7.10 e 7.11 observam-se os gráficos gerados pela experiência do glicerol bruto quanto à transmitância quanto à absorção respectivamente.

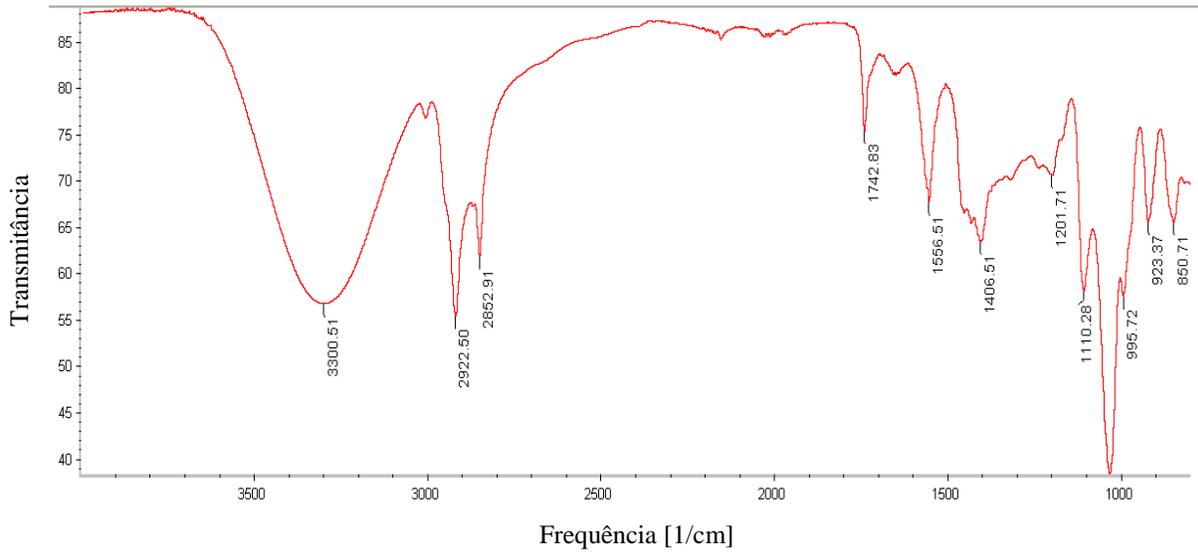


Figura 7.10 - Espectro de transmitância gerado pelo IR do glicerol bruto

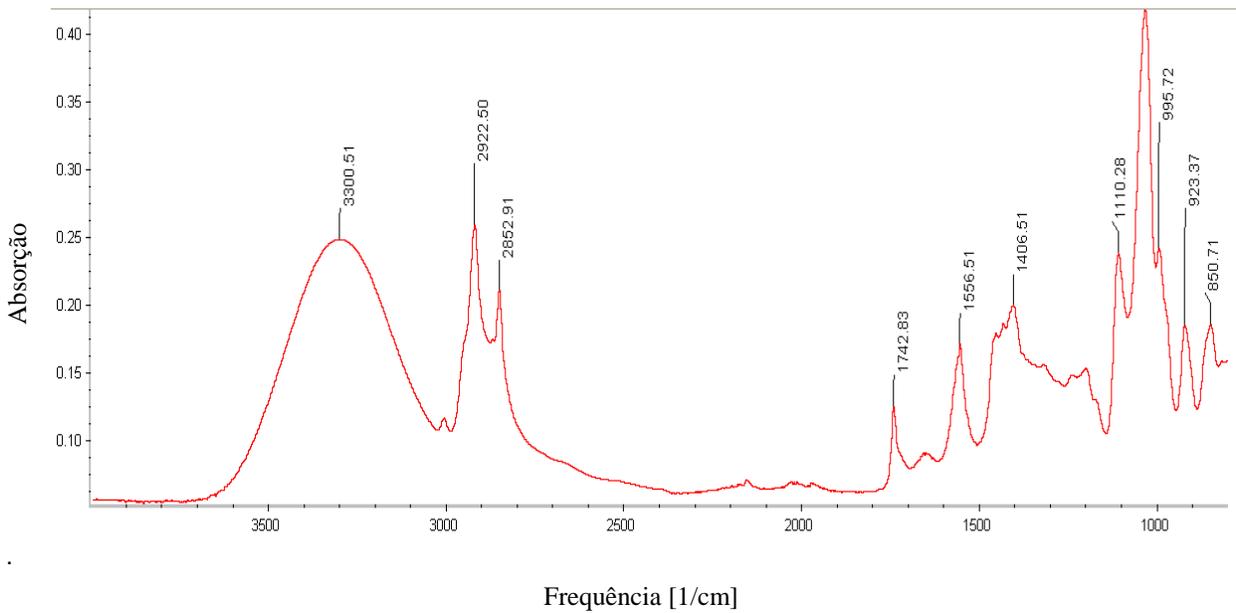


Figura 7.11 - Espectro de absorção gerado no IR do glicerol bruto

Os espectros de transmitância do glicerol neutralizado e da glicerina pura estão apresentados nas Figuras 7.12 e 7.13 respectivamente.

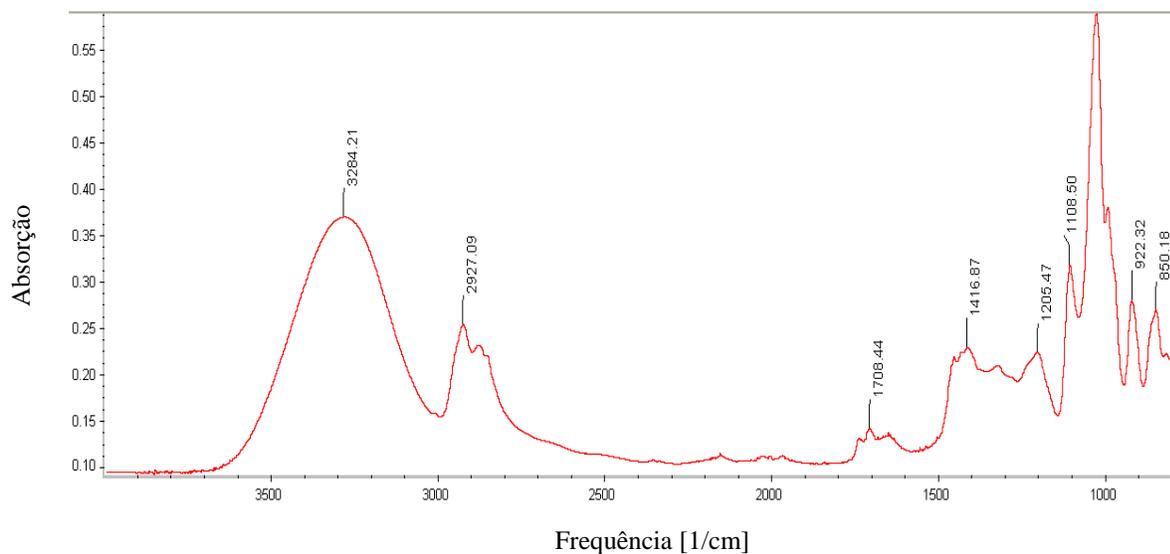


Figura 7.12 - Espectro de absorção gerado no IR do glicerol neutralizado.

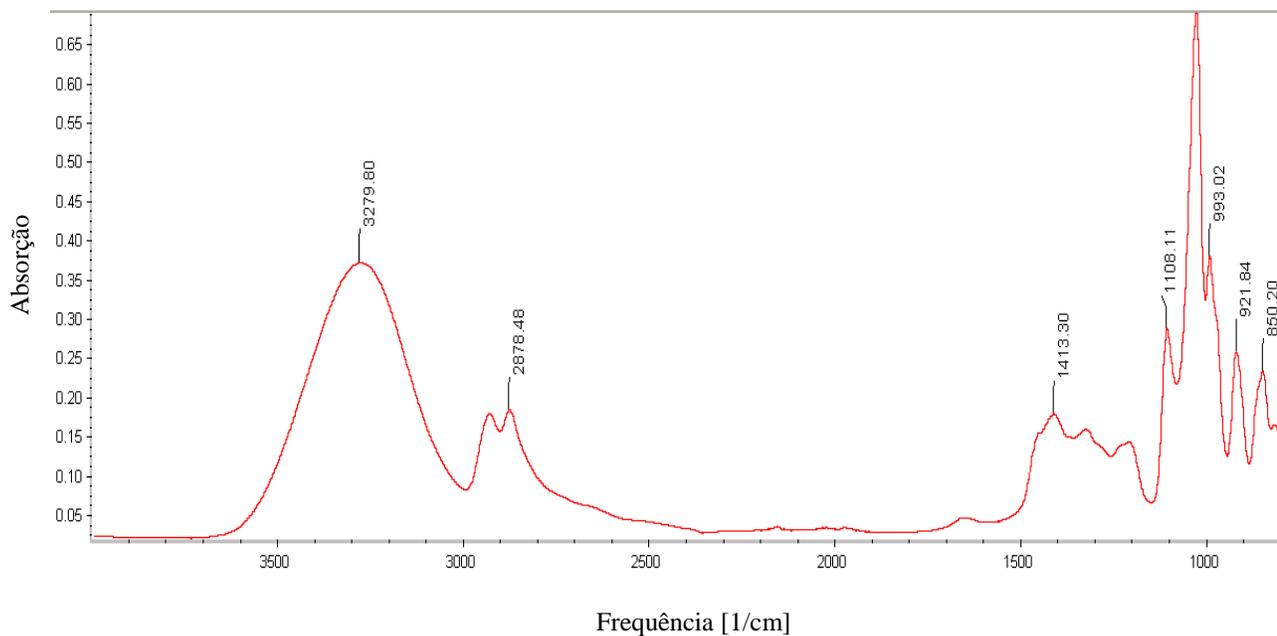


Figura 7.13 - Espectro de absorção gerado no IR do glicerina pura.

Os picos por volta de  $1406$  a  $1201\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao grupo CH, os picos de  $995\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao grupo C-O e os picos de  $923\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao grupo OH, que representam a função de glicerol.

Na Figura 7.14 se-apresenta a comparação das três amostras não na mesma escala de absorção e sim das frequências para demonstrar o formato de cada curva para facilitar a comparação entre os gliceróis.

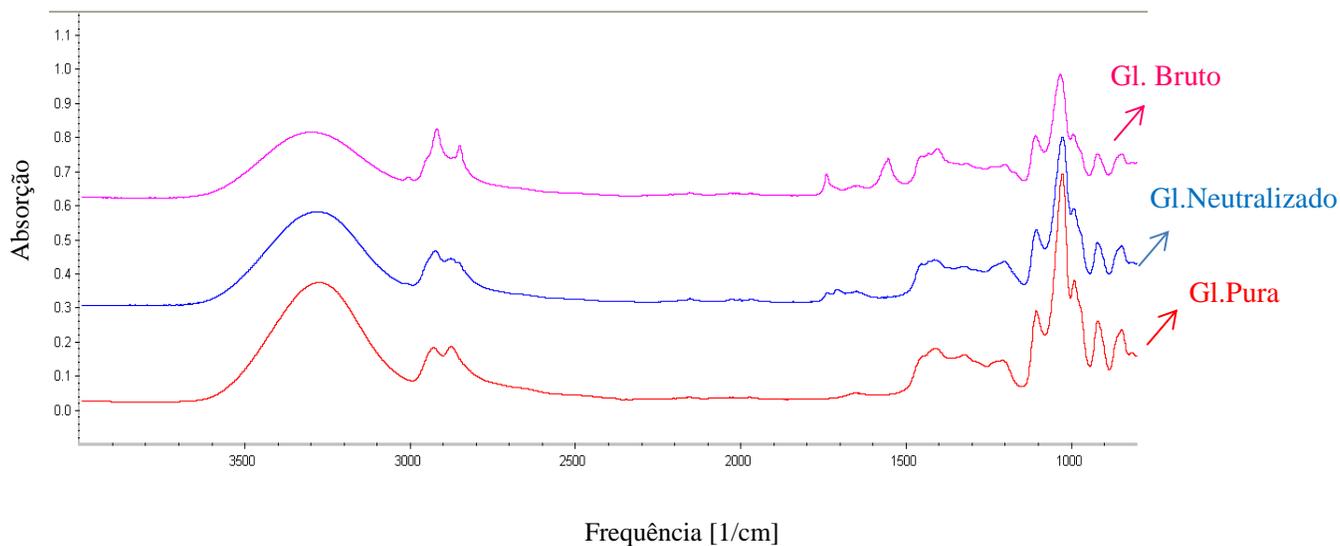


Figura 7.14 - Comparação dos espectros de absorção dos gliceróis.

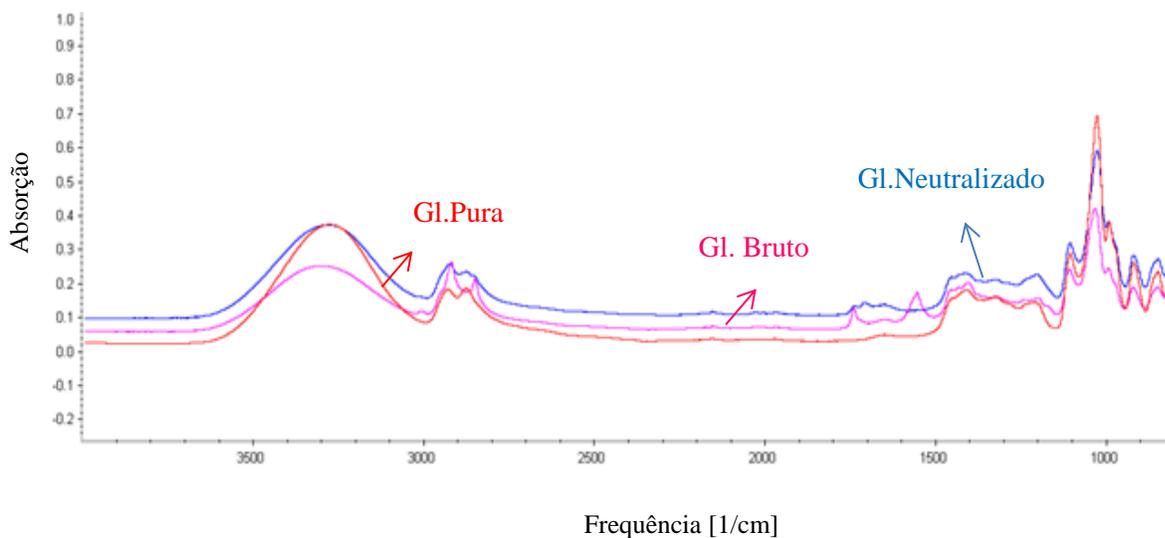


Figura 7.15 - Comparação dos espectros de absorção dos gliceróis na mesma escala.

Nas Figuras 7.14 e 7.15 apresentadas, conclui-se que a neutralização do glicerol foi satisfatória devido aos espectros do glicerol neutralizado serem mais parecidos com a glicerina pura do que com o glicerol bruto.

Com estes espectros, analisando a forma da banda do espectro e as frequências possibilitaram a identificação do grupo funcional que cada amostra contém (Tabela 7.5).

A importância de se identificar as funções nas substâncias é a identificação das propriedades físico-químicas.

Sabe-se que a hidroxila (OH) que é responsável pela viscosidade do glicerol e com esses resultados pode-se constatar que é presente nos três tipos de glicerol, pois é uma característica deste.

Com a Tabela 7.5 observa-se que o infravermelho não detectou presença de água no glicerol neutralizado e nem na glicerina pura e isso é devido a pequena quantidade como observou-se na análise de TGA, já que esta análise é qualificativa. Os ácidos graxos são presentes no glicerol bruto e neutralizado, já que a glicerina pura a maior porcentagem é de glicerol. O glicerol neutralizado apresenta mais funções parecidas com a da glicerina pura, mas por não ser um processo de refinamento com alto grau de pureza do glicerol bruto o glicerol neutralizado apresenta rastros do glicerol bruto.

Tabela 7.5 - Resultado dos grupos funcionais presentes em tipo de glicerol.

<b>Ligação</b>	<b>Função</b>	<b>Frequência Coletada [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Frequência Literatura<sup>1</sup> [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Glicerol Bruto</b>	<b>Glicerol Neutralizado</b>	<b>Glicerina Pura</b>
OH	Hidroxila	3300-3284-3279	3500-3000	P	P	P
O=C-O	FAME	2922-2927	2900-2700	P	P	A
O=C-O	FAME	2852	2900-2700	P	A	A
CH-O	Álcool	2878	2600-2900	A	A	P
C=O	FAME	1742-1706	1800-1600	P	P	A
H <sub>2</sub> O	Água	1556	1500-1700	P	A	A
C-H	Glicerol	1406-1416-1413	1000-1500	P	P	P
C-O	Álcool, fenol	1201-1205	1260-1000	P	P	A
C-O	Álcool, ésteres	1110-1018-1108	1200-1000	P	P	P
C-O	Glicerol	995-993	995	P	P	P
OH	Glicerol	923-922,921	921	P	P	P

<sup>1</sup>Silverstein *et al*,2005.

A – Ausente.

P – Presente.

### 7.1.3 VISCOSIDADE DINÂMICA

Esta análise foi realizada a uma  $T=50^{\circ}\text{C}$ , para o glicerol bruto e a glicerina pura, devido à pequena quantidade de amostra do glicerol neutralizado não foi realizado a experiência.

A Figura 7.16 apresenta o resultado da viscosidade em função da velocidade de cisalhamento do glicerol bruto e na Figura 7.17 o resultado para a glicerina pura.

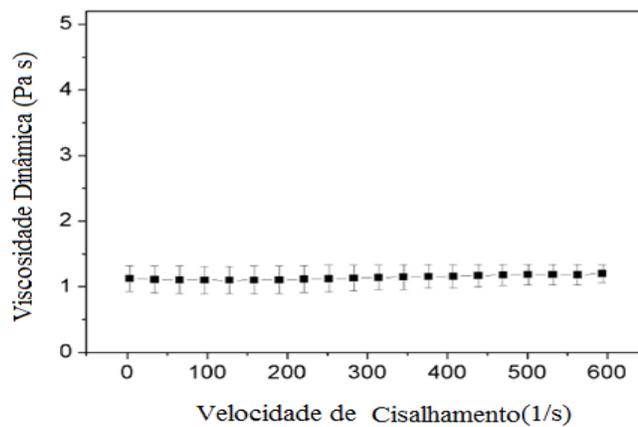


Figura 7.16 - Curva da Viscosidade Vs a taxa de cisalhamento para o glicerol bruto

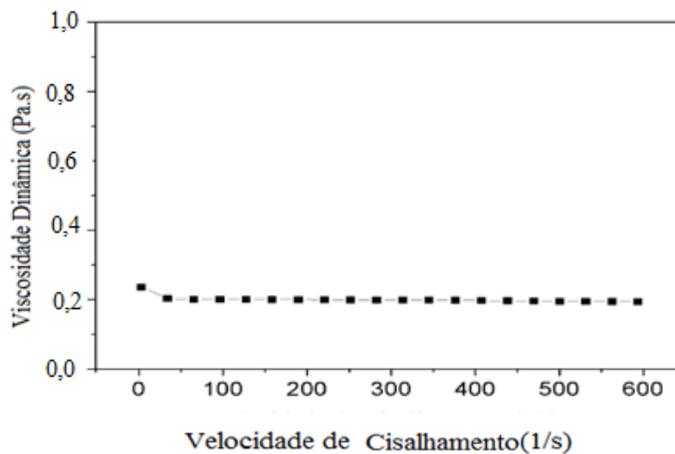


Figura 7.17 - Curva da Viscosidade Vs a taxa de cisalhamento para a glicerina pura

A curva de viscosidade demonstra que a viscosidade dinâmica do glicerol bruto não se modifica muito com a velocidade de cisalhamento

Para uma análise melhor também se copilou a curva de fluxo do glicerol bruto e da glicerina pura apresentados nas Figuras 7.18 e 7.19 respectivamente.

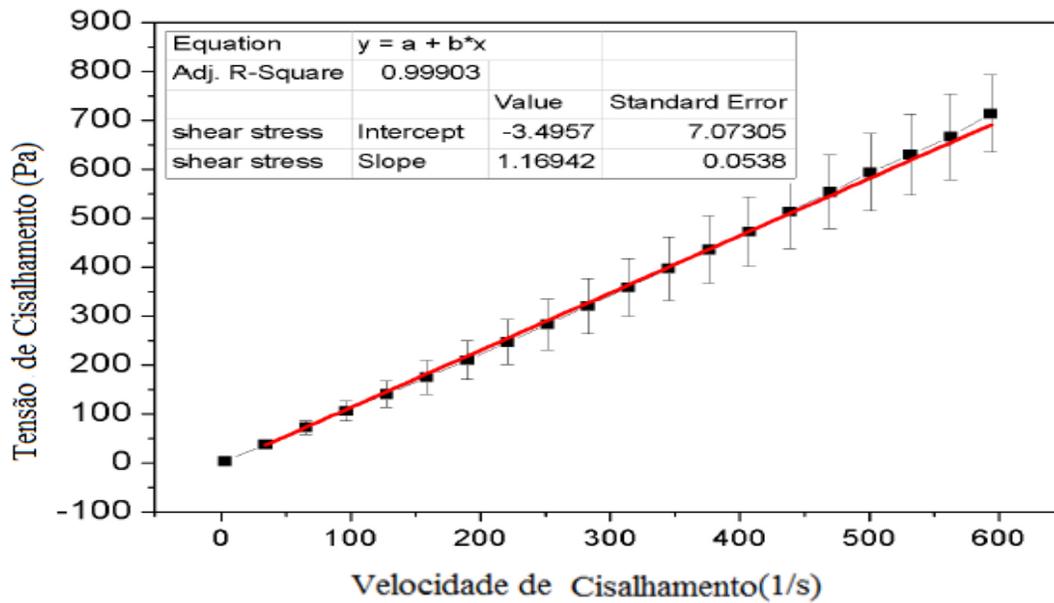


Figura 7.18 - Curva de Fluxo do glicerol bruto

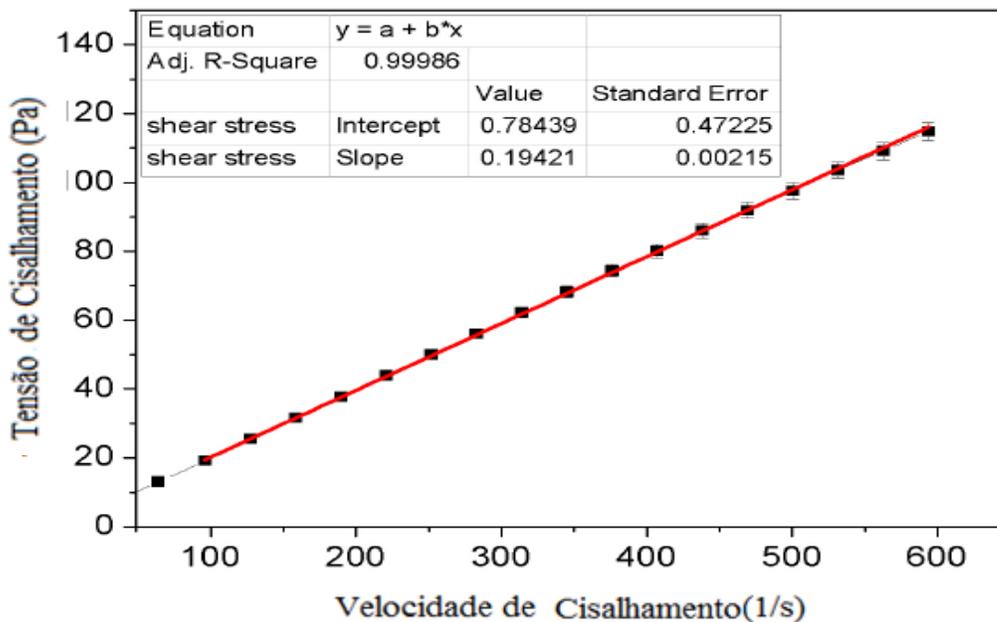


Figura 7.19 - Curva de Fluxo para a glicerina pura

Conforme a Eq.4.6 os resultados da viscosidade dinâmica para o glicerol bruto e para glicerina pura estão na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 - Resultado da viscosidade dinâmica para o glicerol bruto e glicerina pura.

<b>Tipo de Glicerol</b>	<b>Viscosidade Dinâmica (<math>\mu</math>) [Pa.s]</b>
<b>Bruto</b>	1,1461
<b>Pura</b>	0,1995

Por este resultado é perceptível que o glicerol bruto é muito mais viscoso cerca de 7 vezes maior. Comparando com o valor reportado por Bastos (2003), o valor da viscosidade dinâmica da glicerina pura a 26°C é de 0,939 [Pa.s] pode-se observar que o acréscimo de 34°C já reduz significamente esta viscosidade, assim facilitando sua queima. Para o glicerol bruto oriundo de óleo de soja não há especificações nas literaturas.

Segundo a Eq. 4.7, onde a massa específica utilizada foi de 1261,51 [kg/m<sup>3</sup>] os resultados da viscosidade cinética dos gliceróis estão apresentados na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 - Resultados da Viscosidade Cinemática.

<b>Tipo de Glicerol</b>	<b>Viscosidade Cinemática (<math>\nu</math>) [St]</b>	<b>Viscosidade Cinemática (<math>\nu</math>) [m<sup>2</sup>/s]</b>
<b>Bruto</b>	908,51	0,0908510
<b>Pura</b>	158,14	0,0158140

Os valores de viscosidade cinemática para estes gliceróis não foram encontrados nas literaturas para uma comparação significativa, mas no estudo de Striugas (2008) o glicerol refinado (demetilado) estudado, possui um valor de viscosidade cinemática de 0,152 St a uma temperatura de 80°C, no estudo de Batista (2008), o glicerol bidestilado (demetilado) possui um valor de 14St a 20°C . Os dois valores apresentados nas literaturas são bem baixos comparados com os obtidos experimentalmente dos gliceróis estudados, mas como a matéria prima e a forma de refinamento não foram mencionados nos estudos de Striugas e nem no do Batista a comparação torna-se inviável neste caso.

Todos os resultados da análise físico-químicas estão apresentados na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Resumo dos resultados da análise físico-química do glicerol (SP-BIO) e a glicerina Pura.

<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Glicerol Bruto</b>	<b>Glicerol Neutralizado</b>	<b>Glicerina Pura</b>
<b>Voláteis</b>	% massa	90,11	94,08	95,07
<b>Umidade</b>	% massa	6,67	4,32	2,89
<b>Resíduos</b>	% massa	3,210	1,598	2,116
<b>Cinzas</b>	% massa	3,52±0,002	NR	NR
<b>Metanol</b>	% massa	0,800	NR	NR
<b>Carbono</b>	% massa	43,90	54,03	36,71
<b>Hidrogênio</b>	% massa	9,16	7,30	5,35
<b>Nitrogênio</b>	% massa	0,79	--	0,29
<b>Oxigênio</b>	% massa	35,88	32,75	52,64
<b>Enxofre</b>	% massa	0,08	--	--
<b>Catalisador (NaOH)</b>	% massa	1,4±0,2	NR	NR
<b>Sabão</b>	% massa	9±1	NR	NR
<b>Viscosidade Dinâmica (50° C)</b>	Pa.s	1,146	NR	0,199
<b>Viscosidade Cinemática (50° C)</b>	St	908,510	NR	158,140
<b>Tensão Superficial (50° C)</b>	μN/m	61,16±0,27	NR	25,6±0,36
<b>PCS</b>	MJ/kg	24,400	16,800	17,700

NR – Não realizado a experiência.

## 7.2 TERMODINÂMICA DA COMBUSTÃO DO GLICEROL

### 7.2.1 REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Os resultados das reações de combustão estequiométrica dos gliceróis estudados e das misturas de glicerina com etanol foram descritas nas Equações. 5.4 a 5.14 no capítulo 5.

As reações de combustão estequiométricas são apresentadas no capítulo 5, para as reações com excesso de ar os únicos coeficientes que se alteram são: do ar (reagente) coeficiente a, do N<sub>2</sub> coeficiente d e O<sub>2</sub> coeficiente e, ambos dos produtos da reação de combustão (Equação 5.2). Assim as Tabelas 7.9 a 7.19 apresentam estes coeficientes que se alteram com o excesso de ar, para todos os tipos de combustíveis estudados.

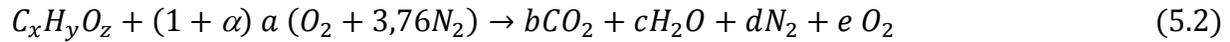


Tabela 7.9 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão para o glicerol bruto reportado por Maturana (2011).

Reação	Coeficientes		
	a	d	e
<b>20% de excesso de ar</b>	6,155	23,249	1,026
<b>30% de excesso de ar</b>	6,668	25,187	1,538
<b>50% de excesso de ar</b>	7,694	29,067	2,564
<b>100% de excesso de ar</b>	10,259	38,749	5,1295

Tabela 7.10 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão para a glicerina pura.

Reação	Coeficientes		
	a	d	e
<b>20% de excesso de ar</b>	4,12	15,792	0,70
<b>30% de excesso de ar</b>	4,55	17,108	1,05
<b>50% de excesso de ar</b>	5,25	19,740	1,75
<b>100% de excesso de ar</b>	7,00	26,320	3,50

Tabela 7.11 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão para a glicerina USP reportado por Bohon, (2011).

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	4,542	17,154	0,760
<b>30% de excesso de ar</b>	4,942	18,583	1,406
<b>50% de excesso de ar</b>	5,703	21,442	1,901
<b>100% de excesso de ar</b>	7,604	28,590	3,802

Tabela 7.12 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol demetilado reportado por Maturana (2011).

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	3,686	13,933	0,614
<b>30% de excesso de ar</b>	3,993	15,094	0,921
<b>50% de excesso de ar</b>	4,608	17,416	1,861
<b>100% de excesso de ar</b>	6,1446	23,222	3,072

Tabela 7.13 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol bruto reportado por Patzer (2007).

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	3,307	12,444	0,551
<b>30% de excesso de ar</b>	3,583	13,481	0,826
<b>50% de excesso de ar</b>	4,135	15,555	1,378
<b>100% de excesso de ar</b>	5,513	20,741	2,756

Tabela 7.14 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol bruto da SP-BIO

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	5,761	21,696	0,960
<b>30% de excesso de ar</b>	6,241	23,504	1,440
<b>50% de excesso de ar</b>	7,201	27,120	2,400
<b>100% de excesso de ar</b>	9.602	36,160	4,801

Tabela 7.15 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do glicerol neutralizado da SP-BIO.

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	6,340	23,843	0,899
<b>30% de excesso de ar</b>	6,869	25,829	1,349
<b>50% de excesso de ar</b>	7,926	29,803	2,249
<b>100% de excesso de ar</b>	10,568	39,738	4,499

Tabela 7.16- Resultados dos coeficientes das reações de combustão de 25% de glicerina pura com 75% de etanol.

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	7,001	26,326	1,166
<b>30% de excesso de ar</b>	7,585	28,520	1,750
<b>50% de excesso de ar</b>	8,752	32,907	2,917
<b>100% de excesso de ar</b>	11,669	43,877	5,834

Tabela 7.17 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão de 50% de glicerina pura com 50% de etanol.

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	6,189	23,271	1,031
<b>30% de excesso de ar</b>	6,705	25,1064	1,547
<b>50% de excesso de ar</b>	7,736	29,089	2,578
<b>100% de excesso de ar</b>	10,315	38,785	5,157

Tabela 7.18 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão de 75% de glicerina pura com 25% de etanol.

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	5,376	20,215	0,881
<b>30% de excesso de ar</b>	5,730	21,900	1,344
<b>50% de excesso de ar</b>	6,720	25,269	2,240
<b>100% de excesso de ar</b>	8,961	37,693	4,480

Tabela 7.19 - Resultados dos coeficientes das reações de combustão do etanol.

<b>Reação</b>	<b>Coeficientes</b>		
	<b>a</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>20% de excesso de ar</b>	3,6	13,2	0,6
<b>30% de excesso de ar</b>	3,9	14,3	0,9
<b>50% de excesso de ar</b>	45,0	16,5	1,5
<b>100% de excesso de ar</b>	6,0	22,0	3,0

Foram escolhidas estas porcentagens de excesso de ar para que o estudo abrangesse uma faixa maior de queima do glicerol, mas a melhor porcentagem de ar é aquela possibilita a queima total do combustível.

De acordo com a teoria (PINHEIRO, 1995) valores de  $\alpha$  de 1,1 a 1,25 favorece a alta taxa de emissões de  $\text{NO}_x$ , em contra partida quase não há emissão de CO. Neste caso seria necessária a utilização de filtros. Uma faixa ideal seria de 1,0 a 1,1 que apresenta uma taxa de emissões baixas e alta eficiência. Mas há mais parâmetros para determinar uma faixa ótima de  $\alpha$ , pois depende muito do equipamento e do combustível. Esta faixa ótima de  $\alpha$  para ser encontrada teria que ser obtida experimentalmente.

### 7.2.1 RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL (AC)

Com as reações de combustão calculou-se a relação AC pela Equação. 5.1.

As Tabelas 7.20 e 7.21 apresentam os valores da relação AC, para os combustíveis estudados e para as reações de combustão apresentadas.

Tabela 7.20 - Relação ar combustíveis para os tipos de gliceróis estudados.

AC						
Reação	Glicerol bruto <sup>1</sup>	Glicerol demetilado <sup>1</sup>	Glicerol bruto <sup>2</sup>	Glicerina USP <sup>3</sup>	Glicerol bruto <sup>4</sup>	Glicerol neutralizado 4
<b>Estequiométrica</b>	7,04	4,21	3,78	5,19	6,59	7,25
<b>20% de excesso de ar</b>	8,45	5,06	4,54	6,23	7,91	8,70
<b>30% de excesso de ar</b>	9,15	5,48	4,91	6,74	8,57	9,43
<b>50% de excesso de ar</b>	10,56	6,32	5,67	7,78	9,89	10,88
<b>100% de excesso de ar</b>	14,08	8,43	7,56	10,38	13,18	14,50

<sup>1</sup>Maturana, 2011. <sup>2</sup>Patzer, 2007. <sup>3</sup>Bohon, 2011. <sup>4</sup>Estudo de caso.

O controle da relação AC não pode ser realizado pelo controle da vazão de combustível, uma vez que a energia gerada, por exemplo, na caldeira (vazão de vapor), depende da quantidade de combustível introduzido. Assim a única variável que pode ser regulada é a vazão de ar de combustão.

Tabela 7.21 - Relação ar Combustível para a glicerina pura e as misturas.

Reação	AC				
	Glicerina Pura	75%	50%	25%	Etanol
		Glicerina +25% Etanol	Glicerina +50% Etanol	Glicerina +75% Etanol	
<b>Estequiométrica</b>	7,55	6,15	7,08	8,00	4,11
<b>20% de excesso de ar</b>	9,06	7,38	8,49	9,61	4,94
<b>30% de excesso de ar</b>	9,81	7,99	9,20	10,41	5,35
<b>50% de excesso de ar</b>	11,32	9,22	10,62	12,01	6,17
<b>100% de excesso de ar</b>	15,10	12,30	14,16	16,01	8,23

## 7.2.2 PODER CALORÍFICO

O PCI e o PCS foram obtidos analiticamente pelas Equações 5.22 e 5.23 e estão apresentados na Tabela 7.22, juntamente com os valores encontrados na literatura e o desvio destes valores.

Esta tabela demonstra que a comparação do PCS e do PCI que estão na literatura com a formulação empírica de Mendeleev (valores calculados) é satisfatória, pois o desvio dos valores não atingem 10% na maioria dos combustíveis estudados, exceto da Glicerina USP (BOHON, 2011) que atingiu um valor calculado muito alto nos dois valores de PCS e PCI. A glicerina USP reportada por Bohon (2011), apresenta um valor de PCS muito abaixo dos valores encontrados em outras literaturas e na experiência realizada neste trabalho, pode ser por um erro experimental, ou parâmetros adotados durante a experiência. Na experiência realizada com uma glicerina pura (USP) obteve-se um PCS de 17,7 MJ/kg, a glicerina USP reportada por Steinmetz,

(2013), o PCS é de 18,6 [MJ/kg] e nos cálculos por Mendeleev o valor encontrado foi de 18,5 MJ/kg, assim o valor reportado por Bohon (2011), se encontra abaixo desses valores.

Tabela 7.22 - Resultados do PCI e do PCS calculados para os gliceróis.

	<b>Glicerol bruto<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol demetilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol bruto<sup>2</sup></b>	<b>Glicerina USP<sup>3</sup></b>	<b>Glicerol bruto<sup>4</sup></b>	<b>Glicerol neutraliza do<sup>4</sup></b>	<b>Glicerina pura<sup>4</sup></b>
<b>PCS<sup>a</sup> (MJ/kg)</b>	25,53	14,75	14,60	12,80	24,40	16,80	17,70
<b>PCI<sup>a</sup> (MJ/kg)</b>	20,42	11,80	11,68	10,24	19,52	13,44	14,16
<b>PCS<sup>b</sup> (MJ/kg)</b>	23,78	14,84	13,94	18,50	22,42	15,23	13,43
<b>PCI<sup>b</sup> (MJ/kg)</b>	21,68	13,23	11,94	16,54	20,18	15,04	12,15
<b>Erro Relativo PCS % Erro Relativo PCI %</b>	6,15	12,08	2,17	61,51	8,10	9,31	24,07
	6,85	0,59	4,52	44,57	3,4	11,94	14,15

<sup>a</sup>Valores da Literatura (<sup>1</sup>Maturana, 2011; <sup>2</sup>Patzer, 2007; <sup>3</sup>Bohon, 2011)

<sup>b</sup>Valores Calculados (Mendellev).

<sup>4</sup>Estudo de caso.

Como nos cálculos destes valores leva-se em conta a porcentagem de cada elemento químico presente no combustível, aquele combustível que apresenta mais carbono, hidrogênio e enxofre, menos água, oxigênio e nitrogênio apresenta, maior PCS e PCI que é o caso do glicerol bruto. Além disso, os resultados analiticamente correspondem no âmbito que o glicerol bruto (metilado) possui um maior PCS e PCI que o glicerol demetilado por conter mais metanol na sua

composição. Os valores variam muito de um tipo de glicerol para outro não apenas pela sua composição química, mas também por serem oriundos de fontes diferentes como reportado no Capítulo 3.

Para as misturas de glicerina pura e etanol utilizou-se a Eq.5.24. A Tabela 7.23 apresenta os valores do PCI calculado para as misturas.

Tabela 7.23 - Resultados do PCI para as misturas glicerina pura com etanol.

<b>Misturas</b>	<b>PCI [kJ/kg]</b>
75% Glicerina + 25% Etanol	16.656,25
50% Glicerina + 50% Etanol	20.512,5
25% Glicerina + 75 Etanol	24.368,75

### **7.2.3 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA E ENTALPIA DE FORMAÇÃO ( $T_{ad}$ , $\bar{h}_f^0$ )**

Com as reações de combustão apresentadas acima e com a metodologia reportada no Capítulo 5, os resultados obtidos da  $T_{ad}$  e da  $\bar{h}_f^0$  pela programação na linguagem Fortran.

As Figuras 7.20 a 7.29 apresentam o resultado da relação do PCI vs  $T_{ad}$  variando as porcentagens de excesso de ar para cada tipo de combustível estudado. As escalas dos gráficos dos resultados apresentados foram estipulados devido aos valores mínimo e máximo citados nas literaturas no capítulo 3.

Os valores mínimo e máximo do PCI foram escolhidos segundo as literaturas que mencionam as faixas de variação para cada tipo de glicerol.

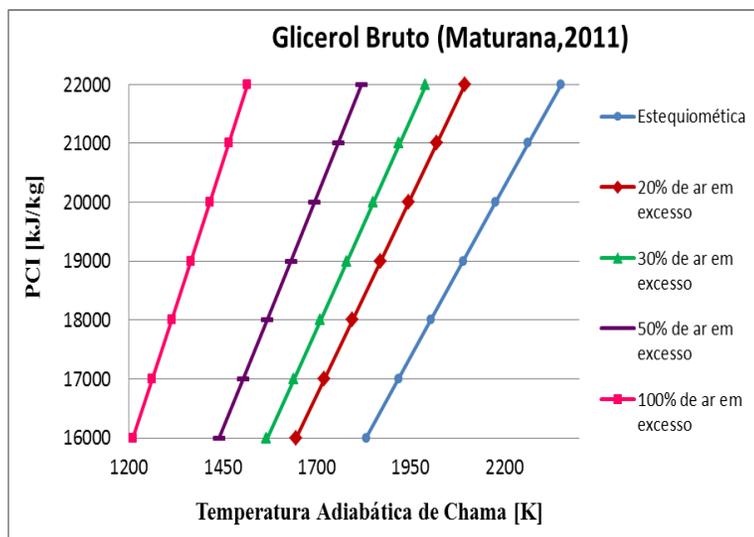


Figura 7.21 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

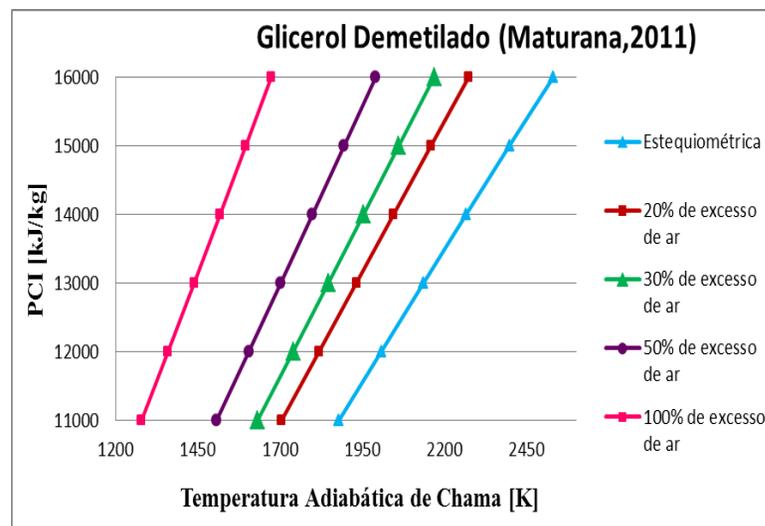


Figura 7.20 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

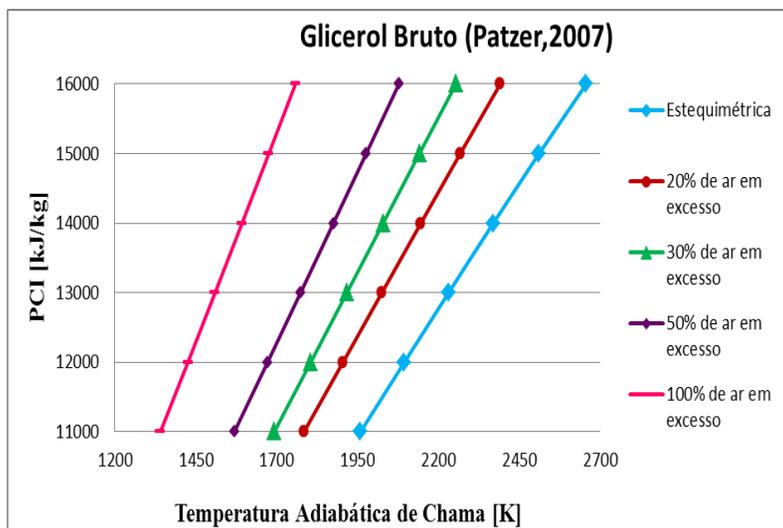


Figura 7.23 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

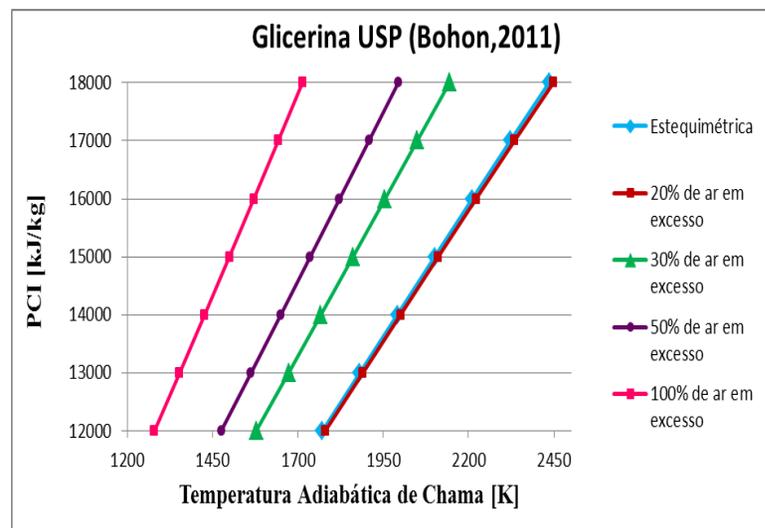


Figura 7.22 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

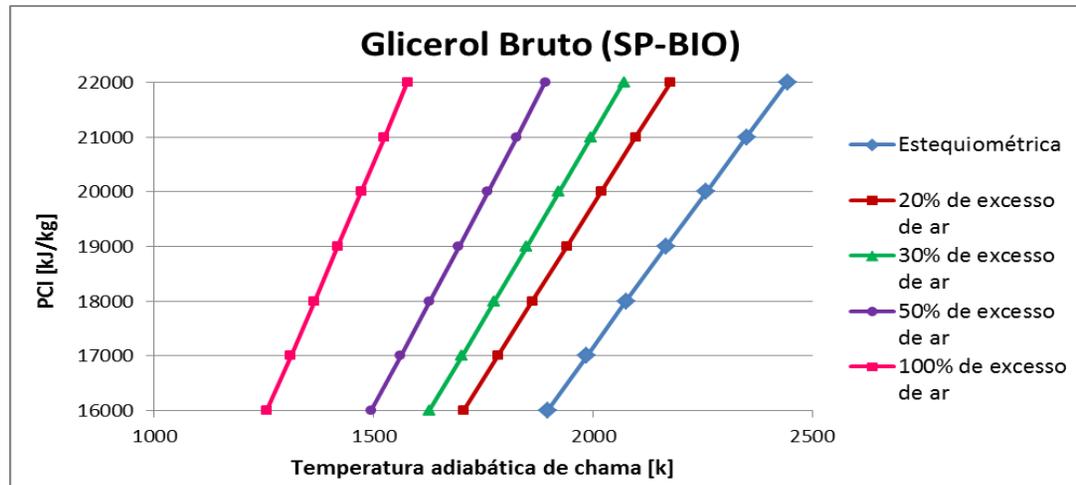


Figura 7.24 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

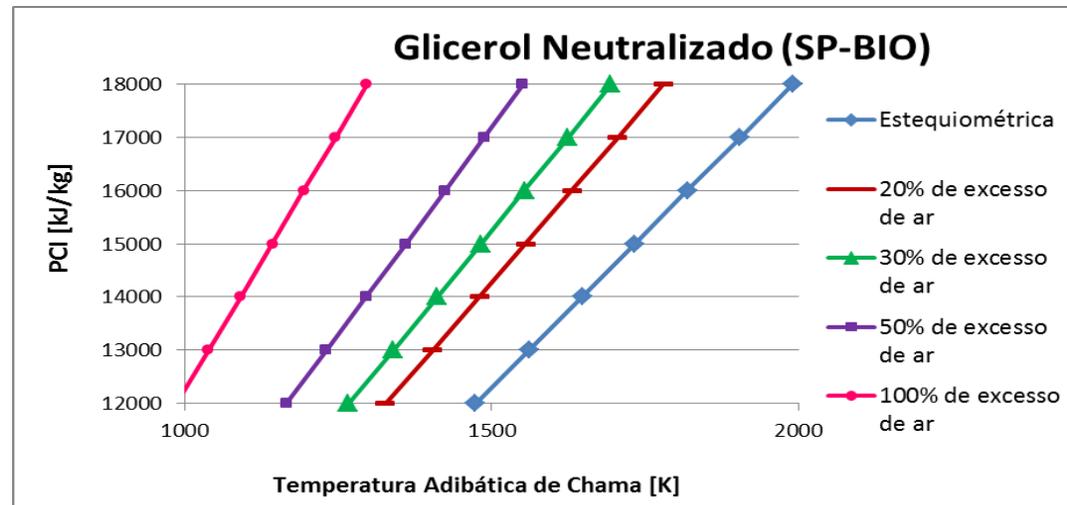


Figura 7.25 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

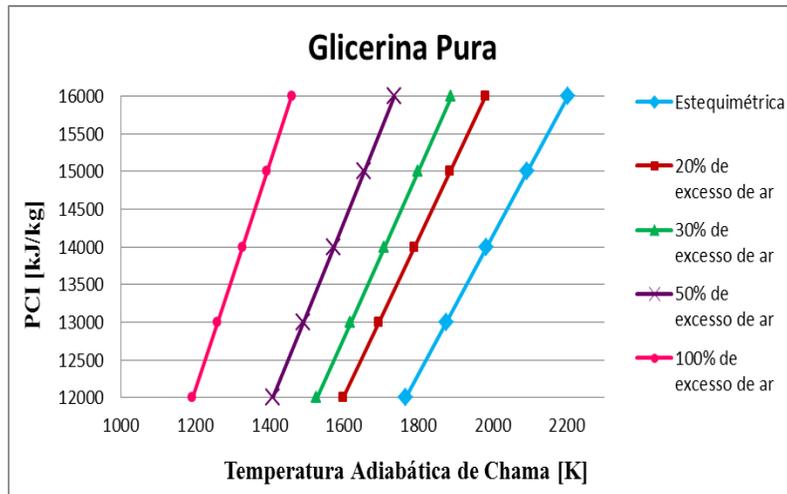


Figura 7.28 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

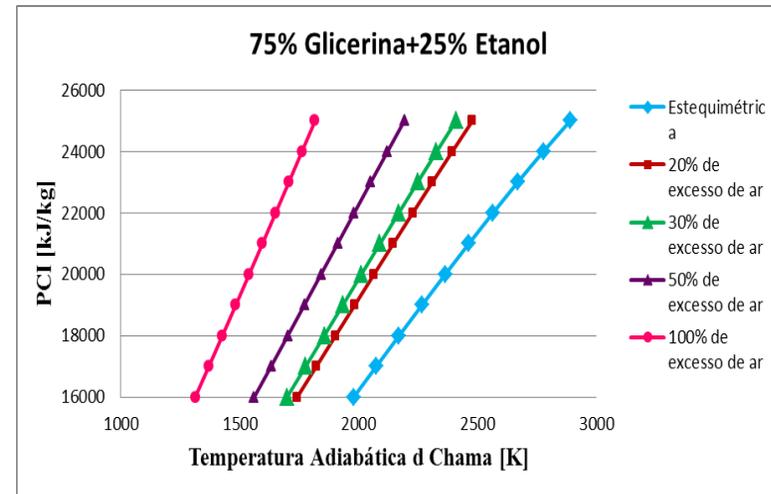


Figura 7.29 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

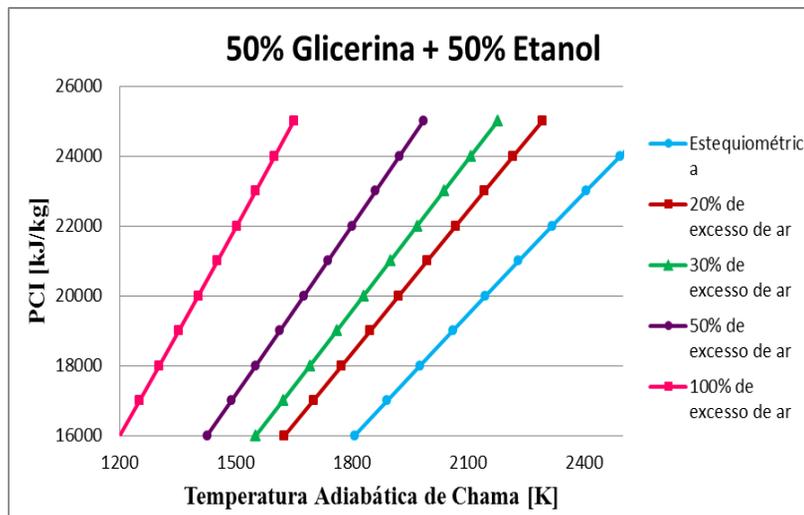


Figura 7.26 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

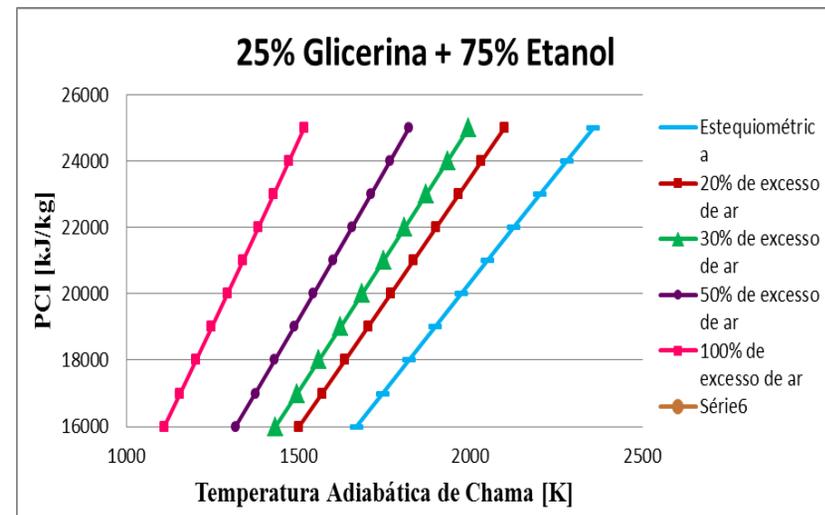


Figura 7.27 - Relação do PCI com a  $T_{ad}$ .

O excesso de ar é fator determinante da eficiência da combustão, pois controla o volume, temperatura e entalpia dos produtos da combustão. Um elevado excesso de ar é indesejável, porque diminui a temperatura de chama e aumenta as perdas de calor devido a entalpia dos gases efluentes, reduzindo a eficiência térmica, além de diminuir o comprimento da chama. Por outro lado um baixo excesso de ar pode resultar em uma combustão incompleta e na formação de fuligem, CO e fumaça além de possibilitar a acumulação de combustível não queimado, causando risco de explosão.

O valor ótimo do excesso de ar são aquelas onde estas duas influências estão em equilíbrio. Assim o valor ótimo depende da eficiência de combustão aceitável e dos limites de poluição impostos para  $\text{NO}_x$  e CO e é obtido experimentalmente pela análise dos produtos da combustão durante o ajuste do equipamento de combustão.

Os valores mais utilizados para óleos combustíveis são de 1,05 a 1,20, para queimadores. (PINHEIRO, 1995).

Para assegurar a combustão completa, mesmo nas piores condições operacionais, é necessário um elevado excesso de ar de 20 a 30% em caldeiras (PINHEIRO, 1995).

O excesso de ar não interfere na entalpia de formação dos gliceróis, mas o PCI influencia diretamente, a segunda análise é estudar esta influência. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 7.24.a 7.30.

Para as misturas de glicerina com etanol não se calculou a entalpia de formação por ser uma mistura de combustíveis.

Tabela 7.24 - Resultados da entalpia de formação do glicerol bruto.

<b>Glicerol Bruto (Maturana, 2011)</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
16.000	-107.454,9
17.000	-974.549,4
18.000	-874.549,6
19.000	-774.549,5
20.000	-674.549,6
21.000	-574.549,3
22.000	-474.549,4

Tabela 7.25 - Resultados da entalpia de formação do glicerol demetilado.

<b>Glicerol Demetilado (Maturana, 2011)</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
11.000	-854.323,2
12.000	-754.323,5
13.000	-654.323,3
14.000	-554.323,2
15.000	-454.323,4
16.000	-354.323,5
17.000	-254.323,1

Tabela 7.26 - Resultados da entalpia de formação do glicerol bruto.

<b>Glicerol Bruto (Patzner, 2007)</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
11.000	-907.003,2
12.000	-807.003,1
13.000	-707.003,1
14.000	-607.003,3
15.000	-507.002,8
16.000	-407.003,0

Tabela 7.27 - Resultados da entalpia de formação do glicerina USP.

<b>Glicerina USP (Bohon, 2011).</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
12.000	-1.124.820,0
13.000	-1.024.820,0
14.000	-924.820,0
15.000	-824.819,7
16.000	-724.819,8
17.000	-624.819,5

Tabela 7.28 - Resultados da entalpia de formação da glicerina pura.

<b>Glicerina Pura</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
12.000	-1.043.610,0
13.000	-951.589,9
14.000	-859.569,9
15.000	-767.549,7
16.000	-675.529,8
17.000	-583.509,9

Tabela 7.29 - Resultados da entalpia de formação do glicerol bruto (SP-BIO)

<b>Glicerol Bruto (SP-BIO)</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
18.000	-828.475,4
19.000	-728.475,2
20.000	-628.475,2
21.000	-528.475,2
22.000	-428.475,2

Tabela 7.30 - Resultados da entalpia de formação para o glicerol neutralizado (SP-BIO)

<b>Glicerol Neutralizado (SP-BIO)</b>	
<b>PCI [kJ/kg]</b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math> [kJ/kmol]</b>
12.000	-1.503.494,0
13.000	-1.403.494,0
14.000	-1.303.494,0
15.000	-1.203.494,0
16.000	-1.103.494,0
17.000	-1.003.494,0
18.000	-903.494,0

Estes resultados demonstram como o PCI interfere na entalpia de formação, pois a  $\bar{h}_f^o$  nada mais é a energia química do combustível. Então estas duas propriedades são diretamente proporcionais.

Como cada tipo de glicerol varia em uma faixa de PCI não tem-se como comparar a entalpia de formação entre eles.

A terceira análise é estudar a variação da  $T_{ad}$  e  $\bar{h}_f^o$  para o PCI calculado e o repostado na literatura para cada tipo de glicerol.

As Tabelas 7.31 e 7.32 apresentam os valores da  $T_{ad}$  [K] e  $\bar{h}_f^o$  [kJ/kmol] para os tipos de gliceróis analisados com os PCI reportados nas literaturas mencionadas e com PCI calculado analiticamente apresentado na secção anterior, variando a quantidade de excesso de ar respectivamente. Para a  $\bar{h}_f^o$  observou-se que não houve alteração significativa do valor variando a quantidade de excesso de ar.

Mas com os resultados demonstram que o glicerol bruto (metilado) que é aquele que apresenta maior PCI, dentre os gliceróis estudados é aquele que apresenta também maior entalpia de formação, assim sendo melhor para a queima visando esta propriedade.

A Tabela 7.33 apresenta os valores dos erros relativos da  $T_{ad}$  e da  $\bar{h}_f^o$ , quanto aos valores encontrados segundo o PCI da literatura ou obtidos experimentalmente com o PCI calculado segundo Mendellev.

Tabela 7.31 – Resultados T<sub>ad</sub> para o PCI da literatura e o calculado dos gliceróis.

	<b>Glicerol Demetilado<sup>1</sup></b>		<b>Glicerol Bruto<sup>1</sup></b>		<b>Glicerol Bruto<sup>2</sup></b>		<b>Glicerina USP<sup>3</sup></b>		<b>Glicerol bruto<sup>4</sup></b>		<b>Glicerol neutralizado<sup>4</sup></b>	
	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>b</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>b</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>b</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>b</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>b</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>ad</sub> [k]<sup>b</sup></b>
<b>Estequiométrica</b>	1982	2165	2213	2323	2052	2227	2213	2323	2214	2275	1592	1738
<b>20% de excesso de ar</b>	1796	1957	1977	2071	1867	1895	1977	2071	1985	2034	1431	1559
<b>30% de excesso de ar</b>	1718	1871	1881	1969	1769	1795	1881	1969	1887	1729	1636	1486
<b>50% de excesso de ar</b>	1585	1724	1720	1799	1639	4663	1720	1799	1936	1772	1255	1363
<b>100% de excesso de ar</b>	1343	1457	1436	1499	1398	1418	1436	1499	1446	1481	1058	1145

<sup>1</sup>Maturana, 2011. <sup>2</sup>Patzer,2007. <sup>3</sup>Bohon,2011. <sup>4</sup>SP-BIO

<sup>a</sup>Valores com o PCI da literatura ou obtidos experimentalmente.

<sup>b</sup>Valores com o PCI calculados.

Tabela 7.32 - Resultados da  $\bar{h}_f^o$  variando o PCI e a quantidade de excesso de ar.

	<b>Glicerol bruto<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol demetilado<sup>1</sup></b>	<b>Glicerol bruto<sup>2</sup></b>	<b>Glicerina USP<sup>3</sup></b>	<b>Glicerol bruto<sup>4</sup></b>	<b>Glicerol neutralizado<sup>4</sup></b>
$\bar{h}_f^{oa}$ [ kJ/kmol]	-632149	-774323	-838063	-632149	-676475	-1367494
$\bar{h}_f^{ob}$ [ kJ/kmol]	-506649	-631823	-802766	-506649	-610282	-1198967

<sup>1</sup>Maturana, 2011. <sup>2</sup>Patzer, 2007. <sup>3</sup>Bohon, 2011. <sup>4</sup>SP-BIO

<sup>a</sup> Valor segundo PCI da literatura ou obtidos experimentalmente.

<sup>b</sup> Valor segundo o PCI calculado.

Tabela 7.33 - Resultados dos erros relativos da  $T_{ad}$  e  $\bar{h}_f^o$ .

<b>% Erro Relativo</b>												
<b>Reações</b>	<b>Glicerol bruto<sup>1</sup></b>		<b>Glicerol demetilado<sup>2</sup></b>		<b>Glicerol bruto<sup>2</sup></b>		<b>Glicerina USP<sup>3</sup></b>		<b>Glicerol bruto<sup>4</sup></b>		<b>Glicerol neutralizado<sup>4</sup></b>	
	<b>T<sub>ad</sub></b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math></b>	<b>T<sub>ad</sub></b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math></b>	<b>T<sub>ad</sub></b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math></b>	<b>T<sub>ad</sub></b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math></b>	<b>T<sub>ad</sub></b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math></b>	<b>T<sub>ad</sub></b>	<b><math>\bar{h}_f^o</math></b>
<b>Estequiométrica</b>	8,52	4,27	9,25	18,40	4,97	19,85	4,97	3,63	2,75	9,78	9,17	12,32
<b>20% de excesso de ar</b>	1,50	4,27	9,00	18,04	4,75	19,85	4,75	3,63	2,47	9,78	8,94	12,32
<b>30% de excesso de ar</b>	1,47	4,27	8,90	18,40	4,68	19,85	4,68	3,63	5,37	9,78	9,17	12,32
<b>50% de excesso de ar</b>	1,44	4,27	8,75	18,40	4,57	19,85	4,57	3,63	8,45	9,78	8,60	12,32
<b>100% de excesso de ar</b>	1,38	4,27	8,45	18,40	4,39	19,85	4,39	3,63	2,42	9,78	8,22	12,32

<sup>1</sup>Patzer, 2011. <sup>2</sup>Maturana, 2011. <sup>3</sup>Bohon, 2011. <sup>4</sup>SP-BIO

Os valores de  $T_{ad}$  apresentam menores erros, menor que 10%. Já os erros correspondentes a  $\bar{h}_f^o$  a maioria apresenta um elevado erro pela variação com a  $T_{ad}$  e o PCI, já que a quantidade de excesso de ar não afeta o valor da entalpia de formação.

A Tabela 7.34 apresenta a  $T_{ad}$  para o PCI calculado para as misturas.

Tabela 7.34 - Resultados  $T_{ad}$  do PCI calculado para as misturas de glicerina pura com etanol.

	<b>25% Etanol +75% Glicerina</b>	<b>50% Etanol +50% Glicerina</b>	<b>75% Etanol +25% Glicerina</b>
	<b><math>T_{ad}</math></b>	<b><math>T_{ad}</math></b>	<b><math>T_{ad}</math></b>
<b>Estequiométrica</b>	2031,89	2188,83	2030,80
<b>20% ar em excesso</b>	1786,17	1958,50	2056,90
<b>30% ar em excesso</b>	1742,13	1865,00	1956,07
<b>50% ar em excesso</b>	1599,86	1707,45	1786,63
<b>100% ar em excesso</b>	1344,17	1428,08	1488,91

A quarta análise é comparar o PCI com a  $T_{ad}$  (Figuras 7.30 a 7.34 ) de cada tipo de combustível analisado e a variação à respeito ao excesso de ar. e o PCI com a  $\bar{h}_f^o$  (Figura 7.35) já que a entalpia de formação não varia com o excesso de ar como já mencionado.

A  $T_{ad}$  diminui significativamente com o aumento do excesso de ar, pois um dos constituintes do ar é o  $N_2$  é um gás inerte, que “rouba” o calor da reação e quanto maior quantidade de ar na reação uma menor temperatura de chama consequentemente.

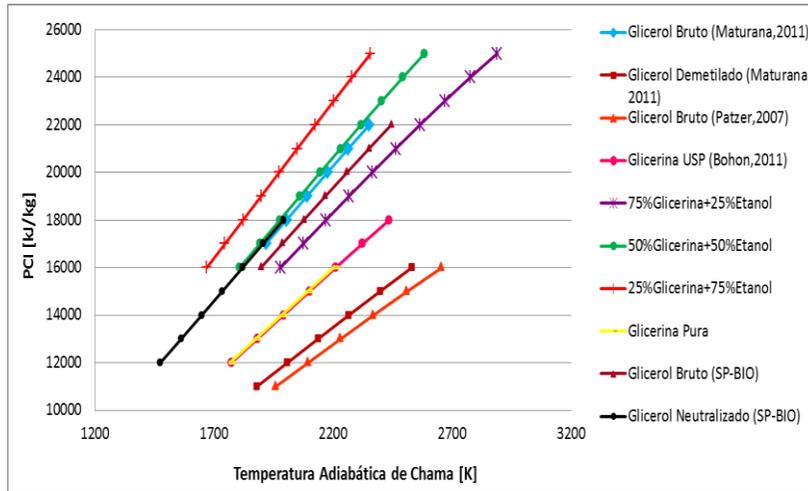


Figura 7.30 - Relação entre o PCI e  $T_{ad}$  para todos os combustíveis para reação estequiométrica.

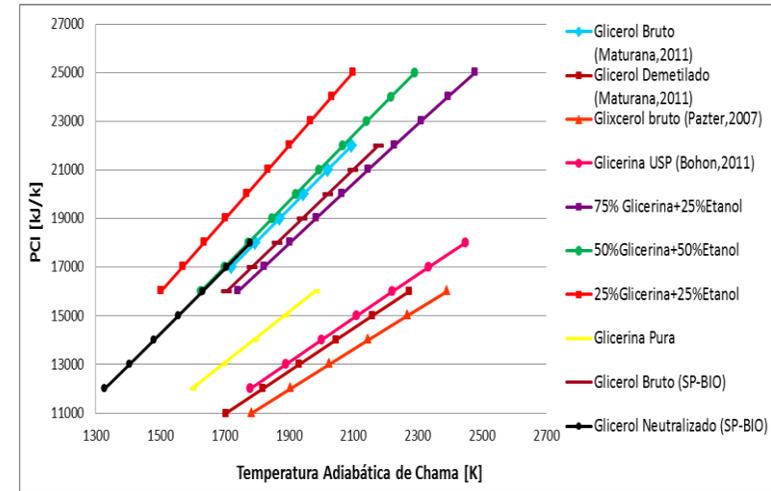


Figura 7.31 - Relação entre o PCI e  $T_{ad}$  para todos os combustíveis para reação de 20% de excesso de ar.

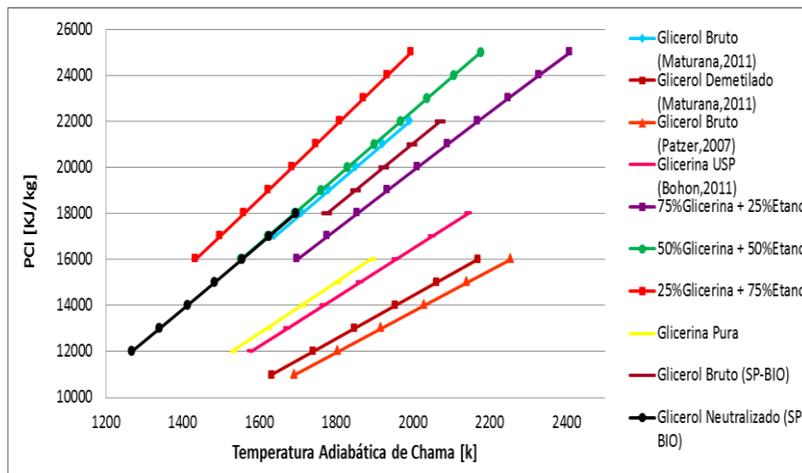


Figura 7.32- Relação entre o PCI e  $T_{ad}$  para todos os combustíveis para reação de 30%de excesso de ar.

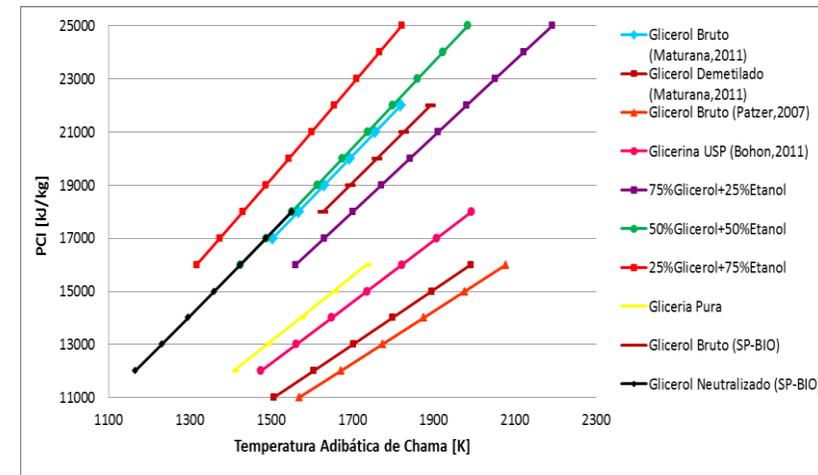


Figura 7.33 - Relação entre o PCI e  $T_{ad}$  para todos os combustíveis para 50% de excesso de ar.

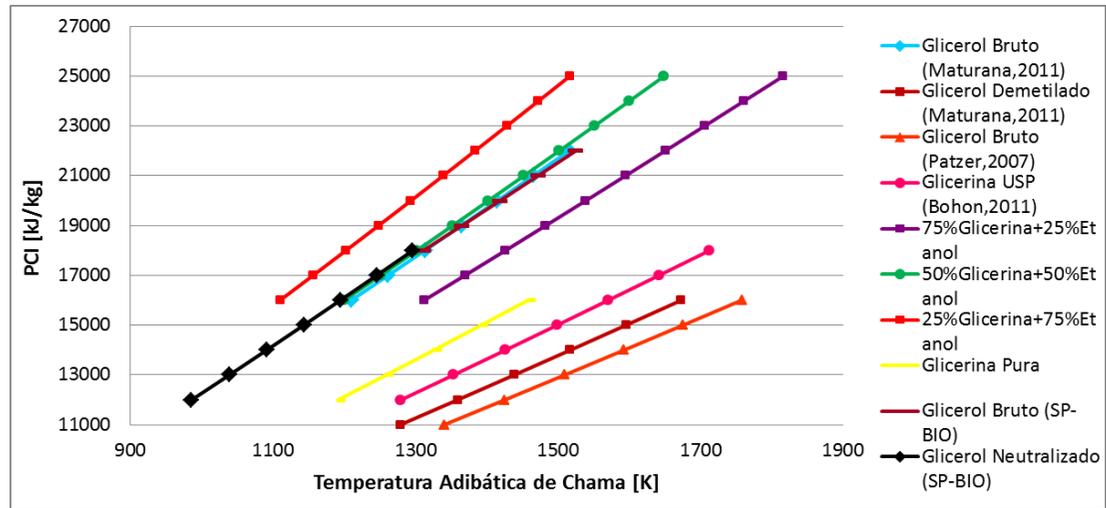


Figura 7.34 - Relação entre o PCI e  $T_{ad}$  para os gliceróis para reação de 100% de excesso de ar.

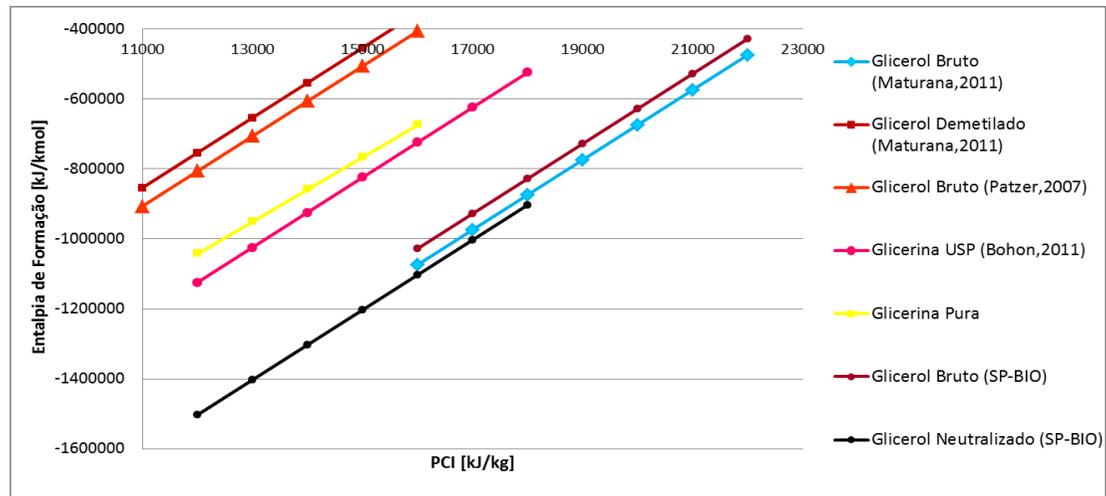


Figura 7.35 - Relação entre  $\bar{h}_f^0$  e o PCI para os gliceróis para todas reações.

### 7.3 TAXAS DE EMISSÕES

Segundo as Eqs. 5.25a, 5.25b e 5.28 os resultados da taxa de emissão de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> estão apresentados na Tabela 7.35.

Tabela 7.35 - Resultados das taxas de emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>

<b>Combustível</b>	<b>P<sub>CO<sub>2</sub></sub> [kgCO<sub>2</sub>/kJ]</b>	<b>P<sub>SO<sub>2</sub></sub> [g/MJ]</b>
<b>Glicerina Pura</b>	1,12E <sup>-4</sup>	0
<b>Glicerina USP<sup>1</sup></b>	1,12E <sup>-4</sup>	0
<b>Glicerol Bruto<sup>2</sup></b>	1,23E <sup>-4</sup>	225,50
<b>Glicerol Bruto<sup>3</sup></b>	1,50 E <sup>-4</sup>	81,96
<b>Glicerol Demetilado<sup>2</sup></b>	1,30E <sup>-4</sup>	103,21
<b>Glicerol Bruto<sup>4</sup></b>	7,31E <sup>-5</sup>	71,15
<b>Glicerol Neutralizado<sup>3</sup></b>	2,10 E <sup>-4</sup>	0
<b>25% Glicerina Pura + 75% Etanol</b>	1,08E <sup>-4</sup>	0
<b>50% Glicerina Pura + 50% Etanol</b>	8,15E <sup>-5</sup>	0
<b>75% Glicerina Pura + 25% Etanol</b>	6,37E <sup>-5</sup>	0
<b>Etanol</b>	6,78E <sup>-5</sup>	0

<sup>1</sup>Bohon, 2011. <sup>2</sup>Maturana, 2011. <sup>3</sup>Estudo de caso. <sup>4</sup>Patzer, 2007.

O combustível que apresenta maior emissão de CO<sub>2</sub> é o glicerol neutralizado da SP-BIO e o combustível que emite mais SO<sub>2</sub> é o glicerol bruto reportado por Maturana (2011). No caso o melhor glicerol a ser queimado visando apenas as taxas de emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> seria o glicerol bruto reportado por Patzer (2007).

Já para as misturas de glicerina e etanol é melhor queimar a mistura que contém mais glicerina, portanto, 75% glicerina +25% etanol, apesar de o etanol emitir menos CO<sub>2</sub>, é importante analisar que o PCI deste é duas vezes maior que o PCI da glicerina pura e a taxa de emissão do CO<sub>2</sub> é inversamente proporcional ao PCI por isso esta mistura tem a menor taxa de emissão onde é calculada em gCO<sub>2</sub>/kJ.

## 7.4 CONSUMO ENERGÉTICO DA SP-BIO

A Tabela 7.36 apresenta os resultados dos cálculos da entalpia de formação, massa molecular e fórmula molecular do óleo de soja, óleo de fritura, biodiesel.

Tabela 7.36 - Resultados das propriedades para as matérias primas e biodiesel.

Substância	Entalpia de formação [kJ/kg]	Massa Molecular [kmol/kg]	Fórmula Molecular	Porcentagem mássica de cada elemento
Óleo de Soja	-2231,4321	827,90	$C_{56,34}H_{99,38}O_6$	77,79%C, 11,47%H e 10,99%O
Óleo de Fritura	-3866,4616	864,62	$C_{55,42}H_{100,04}O_6$	77,76%C, 11,78%H e 11,21%O
Biodiesel	-749,5417	292,30	$C_{6,39}H_{12}O_{0,7}S_{0,00094}$	76,77%C, 12%H, 11,2%O e 0,03%S

Com estes resultados e segundo a metodologia descrita no Capítulo 6, a Tabela 7.37 apresenta o valor da demanda térmica para o glicerol coletado na planta SP-BIO. É importante ressaltar que o único valor que varia nesse cálculo é a entalpia de formação, pois esta varia com o PCI e como mencionado para este estudo estilizou-se o PCI obtido experimentalmente.

Tabela 7.37 - Resultados da demanda térmica no reator.

Combustível	Entalpia de Formação [kJ/kg]	Demanda Térmica [kW]
Glicerol Bruto <sup>2</sup>	-12501,85	804426

<sup>2</sup>Estudo de caso – SP-BIO.

A demanda térmica do reator da planta foi calculada apenas para utilizar o glicerol bruto da SP-BIO, pois o objetivo do trabalho é constatar se este é capaz de substituir os combustíveis utilizados na caldeira. Não se realizou o cálculo para o glicerol neutralizado, pois haveria que ter um investimento para a retirada dos sais e inviabilizaria economicamente a utilização do glicerol como combustível alternativo.

Os resultados do consumo de vapor e potência térmica dos gliceróis, segundo a Eq.6.8, são apresentados nas Figuras 7.36 e 7.37.

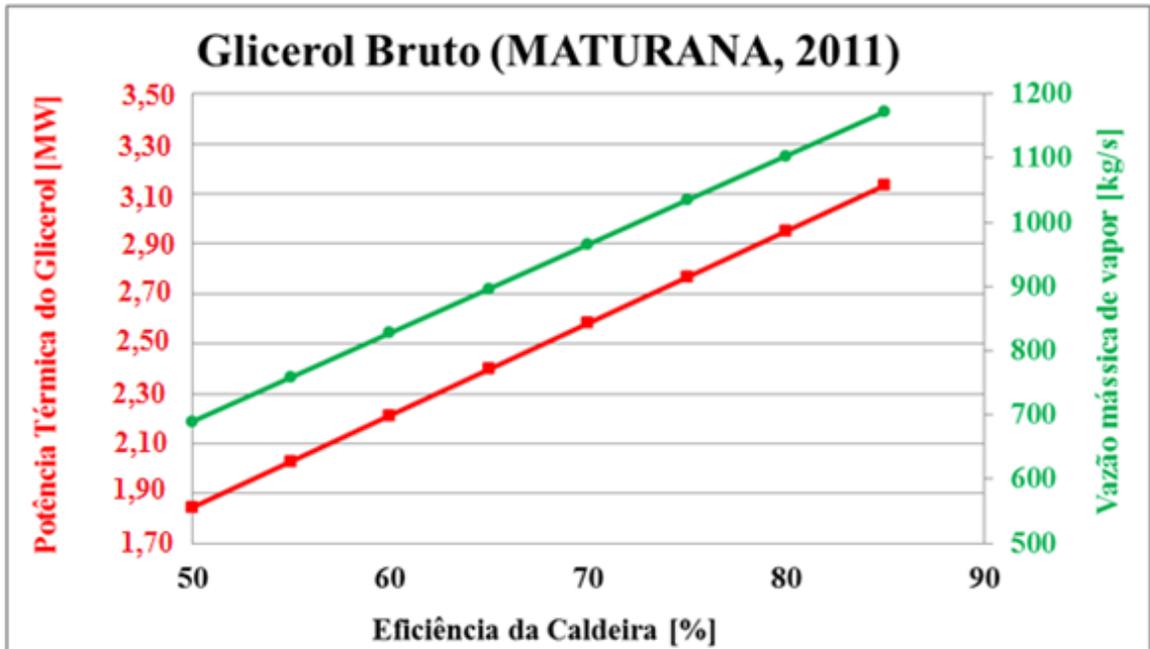


Figura.7.36 - Resultado da Vazão mássica e Potência Térmica do glicerol em relação a eficiência da caldeira para o glicerol bruto reportado por Maturana (2011).

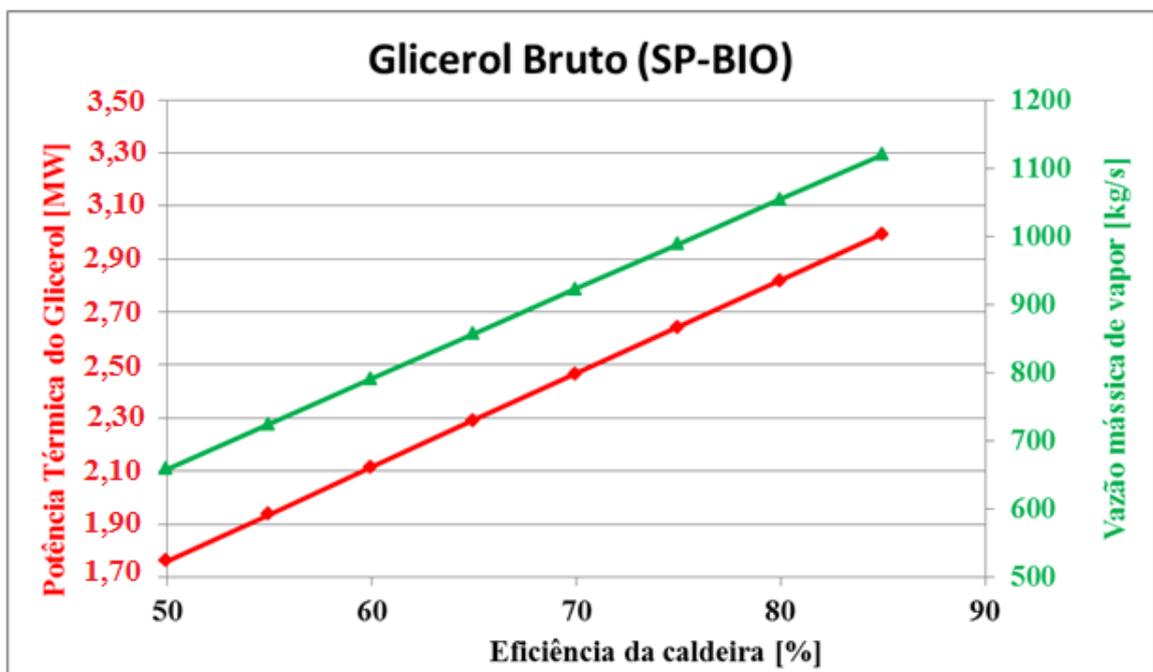


Figura 7.37 - Resultado da Vazão Mássica e Potência Térmica do glicerol em relação a eficiência da caldeira para o glicerol bruto (SP-BIO)

O reator de transterificação trabalha a uma temperatura relativamente baixa de 60°C, por isso o PCI baixo do glicerol bruto, a potência térmica, supre essa demanda térmica do reator, porém a caldeira produz um volume de vapor maior que quando utiliza-se combustíveis fósseis.

Com estes resultados pode perceber que a eficiência da caldeira e o valor do PCI do combustível são dois valores de suma importância para determinar se a substituição dos combustíveis tradicionais utilizados na caldeira é possível.

## Capítulo 8

### CONCLUSÕES

As propriedades físico-químicas dos gliceróis são diferentes devido ao modo de obtenção, mas para a mesma forma de obtenção, no caso a transterificação, que é o processo mais utilizado na produção do biodiesel essas propriedades também variam, devido ao catalisador, a matéria prima e o processo de produção, tais como: quanto aos lavadores; secadores e o controle que cada planta possui na produção do biodiesel. Durante o estudo verificou-se também algumas discordâncias quanto às porcentagens em massa de cada elemento químico e o PCS dos gliceróis reportados por Bohon, (2011), Steinmetz (2013).

Com a análise imediata (TGA) realizada pode-se obter a quantidade de materiais voláteis (91,11% da massa do glicerol bruto) que é de suma importância para a queima de um combustível, assim como a quantidade de umidade (6,67%) também. Ambas as propriedades possibilitaram a verificação do ótimo aproveitamento térmico na queima do glicerol.

Com os testes realizados também se verificou que este glicerol bruto da SP-BIO possui um elevado PCS comparado com outros gliceróis, no valor de 24,4 MJ/kg e um PCI de 19,52 MJ/kg. Por outro lado, também se verificou um baixo teor de catalisador no glicerol o qual é um ponto positivo, pois altas quantidades de sais minerais diminuem a vida útil dos equipamentos de queima, mesmo assim seriam necessários processos para remover a maior quantidade possível desses sais minerais além do sabão.

Quanto à análise do infravermelho (IR-ATR) a sua relevância é saber quais funções químicas cada tipo de glicerol possui, para saber quais funções são responsáveis por cada propriedade físico-química. Tal como a função hidroxila (OH) que está presente no glicerol bruto, neutralizado e na glicerina pura que é responsável pela alta viscosidade. Nos testes de viscosidade dinâmica realizada a 50°C, o glicerol bruto apresentou um valor de 1,146 N.s/m<sup>2</sup>(Pa.s) e da glicerina pura o valor de 0,199 N.s/m<sup>2</sup>(Pa.s) um valor mais baixo que a do glicerol bruto mas ainda um valor muito alto comparado com o biodiesel e o diesel, que

possui um valor de  $0,0045 \text{ N.s/m}^2$  (Pa.s) e  $0,0025 \text{ N.s/m}^2$  (Pa.s) respectivamente (SANTOS,2008).

Na empresa SP-BIO constatou-se que o processo poderia ser melhorado, pois se encontrou elevada concentração de óleo não reagido no glicerol, assim a planta pode estar tendo prejuízo por não produzir mais biodiesel, devido à diminuição da eficiência na conversão do triglicerídeo. Nas análises físico-químicas também se constatou que o óleo de soja utilizado é muito ácido e assim gerando muito sabão, também é um problema, pois reduz a qualidade do biodiesel produzido.

A demanda térmica no reator utilizando o glicerol bruto da SP-BIO é de 0,804 MW e a potência térmica do glicerol bruto reportado por Maturana (2011) é de 3,134 MW e do glicerol bruto da SP-BIO é de 2,995 MW, ambos com rendimento da caldeira de 85% supriria esta demanda térmica do reator. Com rendimentos menores também supriria, por exemplo, com 50% de rendimento na caldeira a potência térmica do glicerol bruto reportado por Maturana, (2011) é de 1,843 MW e do glicerol bruto SP-BIO de 1,762 MW. Com estes resultados comprovou-se que o glicerol bruto tem capacidade para suprir a demanda térmica desta planta de médio porte de produção de biodiesel.

O glicerol neste caso atendeu a demanda térmica do reator, pois este trabalha a uma temperatura relativamente baixa de  $60^{\circ}\text{C}$ , com um valor relativamente baixo de PCS o glicerol conseguiu viabilizar esta substituição, pois se a planta trabalhasse a uma temperatura maior provavelmente a substituição total do combustível fóssil não seria possível.

O consumo de vapor da caldeira utilizando os combustíveis tradicionais é de 10 ton./hora e como apresentado nos resultados o glicerol bruto, sendo utilizado como combustível na caldeira atenderia a demanda térmica. Pois o glicerol bruto reportado por Maturana, (2011) produz em média 330 ton./h de vapor assim atendendo o consumo de vapor pela caldeira (com  $\eta = 85\%$ ) e com rendimentos menores também, por exemplo, até 50%.

Para o glicerol bruto (SP-BIO) obteve-se um resultado satisfatório também, pois a produção de vapor foi de 308 ton./hora com  $\eta = 85\%$  e de 183 ton./hora com  $\eta = 50\%$ .

As taxas de emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$  para o glicerol bruto da SP-BIO não são tão elevadas,  $0,00012 \text{ kg/kJ}$  e  $81,96 \text{ g/MJ}$ , respectivamente, comparando com as taxas de outros

gliceróis estudados e por ser de origem renovável emite menos que outros combustíveis fósseis, como exemplo, o diesel ( $\text{CH}_{1,81}$ ), com um PCI de 42111 kJ/kg e utilizando a mesma metodologia o  $P_{\text{CO}_2} = 0,0757 \text{ g/kJ}$  e  $P_{\text{SO}_2} = 166 \text{ g/GJ}$  são maiores que do glicerol bruto. Assim além de ter menos emissões de GEE na produção do biodiesel.

A utilização do biodiesel em motores injetados por compressão (diesel) além de precisar de modificações em sua estrutura, o preço que o consumidor paga no biodiesel é muito maior que o do diesel, a média de preço do biodiesel no ano de 2013 foi de 2,17 R\$/litro em quanto do diesel comum foi de 1,59R\$/litro e o S10 com um teor menor de enxofre foi de 1,68R\$/litro (ANP, 2013) e estes valores prejudicam uma maior utilização do biodiesel. Portanto a utilização de um resíduo, o glicerol bruto, capaz de suprir a demanda térmica de uma planta de produção de biodiesel aparenta uma solução tanto no âmbito ambiental, quanto as emissões, quanto a retirada e uso de um passivo ambiental, o glicerol.

Neste sentido se estaria reduzindo os GEE na produção do biodiesel e a troca de combustível fóssil por este também diminuiria os GEE nos veículos automotivos, que são maiores responsáveis pela poluição em grandes centros.

Agregar valor à resíduos e torná-los combustíveis alternativos é uma tendência e uma preocupação mundial, tendo em vista que todos os processos industriais geram resíduos que na maior parte são passivos ambientais. No caso do glicerol com este estudo constatou-se que é possível a substituição dos combustíveis fósseis utilizados no gerador de vapor pelo glicerol bruto.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realização de mais estudos de casos em plantas de grande porte de produção de biodiesel, que utilizem o óleo de soja e outras matérias primas. Assim como um estudo da viabilidade econômica sobre a redução dos gastos que estas empresas teriam por utilizar um resíduo, o glicerol bruto, como combustível, ao invés dos combustíveis tradicionais, além da redução dos gastos de armazenamento e transporte.

Estudo do comportamento da caldeira e da produção de biodiesel utilizando o glicerol bruto como combustível alternativo.

Há a necessidade também de fazer estudos quanto aos métodos econômicos e eficazes para a remoção dos sais minerais presentes no glicerol bruto para que não diminuísse a vida útil da caldeira. Também estudos físico-químicos para a redução da viscosidade.

Recomenda-se o estudo da combustão, considerando se é melhor a retirada dos sais minerais pré ou pós a combustão já que esse escopo não foi abordado nessa dissertação. Assim como novas tecnologias para queimar adequadamente o glicerol.

## REFERÊNCIAS

- ABIOVE (2013)** “Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais”. Disponível em : < <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>. Acessado em Novembro de 2013.
- ADHIKARI, S., FERNANDO, S. D et al. (2008)**. “Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts”. *Energy Fuels*, 22, 1220-1226.
- AYOUB, M., ABDULLAH (2012)**. “Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.p2671-2686.
- ALBARELLI, J.Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M.R. (2011)**. “Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil”. *Braz. J. Chem. Eng.* Vol.28 n°4, São Paulo. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322011000400014&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322011000400014&script=sci_arttext)>. Acesso em: 25/02/13.
- ANDRADE, M.V.A.S., PINHEIRO, H.L.C. et al.(2002)**.” Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos”. *Química Nova*, 25, no 6B, 1117-1131.
- ANP (2013)**. “Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis”, Disponível em : <<http://www.anp.gov.br/>, 2012>. Acessado em Julho 2013
- API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. (1998)**. “Alcohols and ethers, a technical assessment of their application as fuel and fuel components”. Washington: American Petroleum Institute. (API Publication 4.261).
- ARRUDA, P.; RODRIGUES, R.; FELIPE, M (2006)**. “Glicerol : um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica”. *Analytica*, n.26, p.52-62.
- ARECHEDERRA, R. L. e MINTEER, S. D.(2009)**. “Complete Oxidation of Glycerol in an Enzymatic Biofuel Cell”. *Fuel Cells*, 9, 63-69.
- ASSMAN. G, BLASEY. G, et al. (1996)**. “Continuous progress for the production of lower alkyl esters”. US Patent No. 5,514,820.
- ASTM, (2002)**. “American Society For Testing And Materials, Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, Designation D6751-02”,ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ATLAS DO BIODIESEL. (2013)**. “Potencialidade para produção e consumo de combustíveis vegetais”. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>> Acessado em Julho 2013.
- BAECELLOS HOFF MH, et al.,(1993)**. “Radiation-induced transforming growth factor beta and subsequent extracellular matrix reorganization in murine mammary gland. *Cancer Res.*53:3880-3886.
- BARNWAL. B. K, SHARMA. M. P. (2005)**. “Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Alternate Hydro Energy Centre, Indian Institute of Technology*”, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 9, 363–378.

**BARSA. (2005).** “Glicerina In: Grande Enciclopédia Barsa. 3a ed. Barsa Planeta Internacional. São Paulo.

**BASTOS, M. et al. (2003).** “Thermodynamic properties of glycerol Enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15 and 308.15K”. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.20, p1353-1259.

**BATISTA DO NASCIMENTO LUCIANO. (2008).** “Desenvolvimento de um Biocombustível à partir de glicerol”. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal de Rio Janeiro (IQ/UFRJ). Rio de Janeiro.

**BEATRIZ A, ARAÚJO YJK, DE LIMA DP, (2011).** “ glicerol : um breve histórico e aplicação em sínteses estereos setivas”, *Química Nova*, vol. 34, nº 2, PP. 306 – 319.

**BEJAN, A. (1988).** “Advanced engineering thermodynamics”. New York: John Wiley & Sons, 850 p.

**B.H.U.G. (2008).** “Biodiesel Handling and Use Guidelines”, Energy Efficiency and National Renewable Energy Laboratory, second edition, U.S. Department of Energy, September.

**BIODISELBR (2013).** Disponível em : <  
<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>>. Acessado em Agosto de 2012.

\_\_\_\_\_ (2013). Disponível em: <  
<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacoes-glicerina-voltam-subir-outubro-131113.htm>> . Acessado em Novembro 2013.

**BOURNAY, L., CASANAVE, D., et al. (2005).** “New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants”. *Catal. Today* 106, 190–192.

**BOHON, D.M., METZGER, et al. (2011).** “Glycerol combustion and emissions”, Vol. 33. *Proceedings of the Combustion Institute*, North Caroline State University, USA.

**BOMBOS, D., MIHAESCU, L., et al. (2011).** “Glycerol emulsion in Liquid Fossil Fuel”, Vol. 62. *Revista de Chimie*, Bucharest.

**BRASIL. (2003).** Câmara dos deputados, centro de documentações e informações. Brasília (DF)

**BUENO, L. S. R. 2007.** “Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel”, Dissertação de Mestrado, PUC-Paraná. Disponível em [http://www.biblioteca.pucpr.br/tede/tde\\_arquivos/6/TDE-2008-04-03T111122Z-763/Publico/Luciano.pdf](http://www.biblioteca.pucpr.br/tede/tde_arquivos/6/TDE-2008-04-03T111122Z-763/Publico/Luciano.pdf).

**CARVALHO J. A.; LACAVA .P. T (2003).** “Emissões em processos de combustão”. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 135p

**CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q.(2007).** Princípios de Combustão Aplicada. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina. 176p.

**CASTELLÓ, M. L. (2009).** “Estudo da glicerina por Análises Térmicas”. Dissertação de Mestrado, UFRJ. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/sipeq/download/estudo-da-glicerina-por-análises-termicas.pdf>. Visualizado em: 03/2012.

**CENGEL, (2007).** “Thermodynamics an engineering approach”. 5ª Edição. Mc Graw Hill.

**CETESB (2012).** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes>> Acessado em: 12 Mai. 2012.

**CHHETRI B. A.; WATTS C. M.; ISLAM R. (2008).** “Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production”

**CIRCE (2005).** Curso “Técnico en Sistemas de Energías Renovables” Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos CIRCE. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza – España . Abril Agosto.

**CLAYDEN, J.; WOTHERS, P. et al . (2012).**”Organic Chemistry”. 2ª Edição . Editora: Oxford Univ Press Usa

**CORONADO C. J. R. (2010).** “Análise termo econômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos”. Tese de Doutorado – UNESP. Guratinguetá – São Paulo.

**COSTA B.A.R. (2009).** “Estudo das eficiências de operação e consumo de energia em plantas de produção de Biodiesel”. Dissertação de Mestrado – USP.

**COSTA, W. F. (1989),** “Estudos sobre linearização de curvas de titulações Potenciométricas”. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, UNICAMP,. Tese de doutorado, 241p.

**CONSIDINE D.M.(1977).** “Energy technology handbook”. McGraw-Hill.

**CONAMA (1990).** Conselho Nacional de Meio Ambiente – RESOLUÇÃO/conama/N.º 003 de 28 de junho de 1990 – Acessado em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>> Acessado em 13 Julho. 2013.

**DAF, (2006).** “Department of agriculture and food, government of western australia, glycerin overview”.

**DAF,(2011).**“Department of Agricultureand Food”,Government of Western Australia,GlycerinOverview,2006, ([http://www.agric.wa.gov.au/PC\\_93205.html?s=0](http://www.agric.wa.gov.au/PC_93205.html?s=0)), (accessed02November2011).

**DA SILVA AL, MÜLLER IL.(2010).** Operation of solid oxide fuel cells on glycerol fuel: A thermodynamic analysis using the Gibbs free energy minimization approach; *Journal of Power Sources*,v. 195, p. 5637-5644.

**DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, S.B.A.DIPPR Project 801.** Disponível em : <[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bokid=1187](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bokid=1187)>. Acesso em: 10 Abril 2012.

**DEMIRBAS, A.(2007).** “Progress and recent trends in biofuels”. Progress in Energy and Combustion Science. V 33. pp 1 – 7.

\_\_\_\_\_ (2007). “Importance of biodiesel as transportation fuel, Energy policy”,v35, pp 4661-4670.

\_\_\_\_\_ (2008). “Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels”, Fuel, v.87, p.1743-1748.

**DEMPSEY, C.R. e OPPELT,E.T. (1993).** “Incineração de Resíduos Perigosos – uma visão crítica atual”. Journal of the Air and Waste Management Association,v.43,p3-61.

**DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P. T.(2008).** “Computational Fluid Dynamics Simulation of Gas-Solid Flow during Steam Reforming of Glycerol in a Fluidized Bed Reactor”. Energy Fuels, 22, 4102-4108.

**DURVAL C. (1963).** “Inorganic Thermogravimetric Analysis”.Elsevier Publ.Co, Amsterdam 722p.

**ENERS. (2010).** “Production of Biodiesel in the word: 2007,2008,2009”. Biofuels Plataform, Energy Concept, Lausane-Switzerland,v.1,p.1-3.2010.

**EPA, U. S.(2003).** “Environmental Protection Agency, Toxicological Review of Acrolein”. CAS No. 107-02-8, EPA/635/R-03/003.

\_\_\_\_\_ (2003). “Toxicological Review of Acroelin”. United States Enviromental Protector Agency, v.1, n.1,p1-106.

**EPP, T., (2008).** “Combustion of Glycerine for Combined Heat And Power Systems in Biodiesel Processing Facilities”. Ph.D. Tese, University of Manitoba.

**FEEMA (2007).** Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente; Relatório Anual de Qualidade do Ar, Rio de Janeiro, 77 p.

**FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A.(2005).** “Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia”. Química Nova, Vol. 28, 2005, 19-23.

**FIGUEIRA C. M. (2012).** ”Espectroscopia Vibracional (No Infravermelho E Raman) e Espectrofotometria de Absorção Uv-Vis dos Óleos de Buriti (*Mauritia Flexuosa*) e de Patauá (*Oenocarpus Bataua*)” Dissertação de Mestrado. Pará – Brasil.

**FREEDMAN, B.;BUTTRFIELD, R.O;PRYDE, E.H. (1986).** “ Transterification Kinetics of Soybean Oil”. Journal the American Oil Chemists’ Society, v.63,p.1375-1380.

**GARCIA, R.(2002).** Combustíveis e combustão industrial. Rio de Janeiro: Inter ciência. 202p.

**GARTI, N; ASERIN,A. Z Aidman,B.(1981).** “Polyglycerol Esters: Optimization and tecno-ecomic evaluation”. Journal of American Oil Chemical Society,. V.58,p.878-883.

**GHILARDUCCI, D.P;TJEEEDEMA, R.S. (1995).** “Fate and effects of acrolein.”Review of environmental contamination and toxicology, v.144, p.95 – 146.

**GOLDEMBERG, J. & MACEDO, I. C.(1994)** ”The Brazilian Alcohol Program – An overview”. Energy for Sustainable Development, v. 1 (1).

**GONZÁLEZ C, RESA J.M,et al;(2006).** “Intermolecular interactions in soybean oil + different organic solvents by ultrasonic velocity measurements”. Journal of food Engineering 77, 152-161.

**GRUPO MANUELITA (2013).** Disponível em: <<http://www.manuelita.com/index.php?p=manuelitaaceitesybiodiesel/procesoproductivo/procesodeplanta&>>. Acessado em 2013.

**HÁJEK, MARTIN; SKOPAL, FRANTIŠEK.(2010).** “Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production”. Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic. Bioresource Technology. P. 3242–3245.

**HASHEMINEJAD M. et al. (2010).** “ Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production”.

**HESS, (2007).** “Value of crude glycerin for ruminant livestock”. Journal of University of Wyoming.

**HENRÍQUEZ G.J.R (2012).** “Combustíveis”. Departamento de Engenharia Mecânica – CTG - UFPE

**HIMMELBLAU, D.M. (2006).** “Engenharia Química: princípios e cálculos”& Ed. Rio de Janeiro: LTC,869p.

**HSDB (2003).** “Acrolein”. Hazardous Substances Data Bank (HSDB). National Library of Medicine (NLM). Disponível em: <<http://sis.nlm.nih.gov/ToxMain.html>.> Acessado em: 25 Março 2012.

**IUPAC. (1980).**”Standard methods for analysis of oil, fats and derivatives: Glycerines, Pure and Applied Chemical”. V.54,p.1939-1954.

**LEE, C.S., PARK, S.W., KWON, S. I., (2007).** “An Experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels”, Energy & Fuels, 19, 2201-2208.

**LIDE DR . (1999).** “Handbook of Chemistry and Physics”, 84<sup>th</sup> ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, Inc.

**LIMA, P.C.R., (2005).** “Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil, Consultoria Legislativa”. Área XII, Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Fev. Brasília – DF.

**LINAK, W.; MILLER, A.C.; WENDT, J. (2000).** “Fine particle emissions from residual: oil combustion: characterization and mechanisms of formation”. Proceeding of the Combustion Institute, v.28,n.2, p.2651-2658.

**KANH, A.K.(2002).** “Kinetics & catalyst development”, Universidad de Queensland ,  
Australia, 2002 disponível em  
<[http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/chee4001/CHEE400102/Adam\\_Khan\\_Tese.pdf](http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/chee4001/CHEE400102/Adam_Khan_Tese.pdf)>  
Acessado em Maio 2013.

**KNOTHE G. (2005).** “Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters” National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture. Fuel Processing Technology 86 1059– 1070.

**KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L. P. (2006).** “Manual de Biodiesel”. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher.

**MACHADO S.E.M. (2008).** “Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica”.

**MATURANA, A.Y.(2011).** “Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável”. Ph.D. Tese da Universidade de São Paulo.

**MARCHETTI, J.M., ERRAZU, A.F., (2008).** “Techno economic study of supercritical biodiesel production plant”. Energy Conv. Manage. 49, 2160–2164.

**MANAHAN, S.E. (1993).** “Fundamentals of environmental chemistry”. Boca Raton: Lewis Publishers, 844 p.

**MA. F, HANNA. M.A, (1998).** “The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow”, Trans ASAE 41. Vol 70 pp 1 –15.

**MANOSAK, R. (2011).**”Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption”. Department of Chemical Technology. Faculty of Science.Chulalongkorn University. Phaya Thai Rd., Bangkok, 10330, Thailand. Fuel Processing.Technology. 2011. P. 92–99.

**MEHER. L.C, VIDYA SAGAR. D, NAIK. S.N. (2006).** “Technical aspects of biodiesel production by Transesterification— A review” Center for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi.Renewable and Sustainable Energy Reviews 10.

**METZGER, B., (2007).** “Glycerol Combustion”. Ph.D. Tese, North Carolina State University.

**MELO, E. G. V. (2010).** “Avaliação do glicerol bruto na estimulação de bactérias hidrocarbono clásticas para remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos”. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

**MENDHAM, J. et al., (2002).**” Vogel: Análise Química Quantitativa”. 6ª ed., Rio de Janeiro:LTC.

**MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. (2013).** Disponível em : < [http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim\\_mensal\\_combustiveis\\_renovaveis/Boletim\\_DCR\\_nx\\_069\\_-\\_outubro\\_de\\_2013.pdf](http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_069_-_outubro_de_2013.pdf)> Acessado em Novembro de 2013.

**MITTELBACH M. TRITTHART P.(1988).**”Diesel fuel derived from Vegetable Oils, III. Emission Tests Using Mthyl Esters of Used Frying Oil”. JAOCS Vol 65.Nº7.

**MORRISON,L (1994).** “Glycerol In: Encyclopedias of Chemical Technology”. New York Wiley and Sons.

**MOTA, C.; SILVA, C. et al.(2009)** “Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel”. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, Brasil. Química Nova. Vol. 32. Nº 3. P. 639-648.

**MORRISON, L.(1994).** Glycerol In: Encyclopedia of Chemical Technology New York: Wiley and Sons.

**MOECKE S.H.E. et al. (2012).** “Produção de Biodiesel a Partir do Óleo De Fritura usado e O empoderamento da Comunidade”. Revista Gestão. Sustentabilidade Ambiental, Florianópolis, v. 1, n.1, p. 33-40, abr./set.

**MORAN, J.; SHAPIRO, H. N.(2002).** Princípios de termodinâmica para Engenharia.

4.ed. Rio Janeiro: LTC. 681p.

**NAIK, S. et al.(2010).** “Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review”. Renewable and Sustainable Energy Review, v.14, n.2, p.578-597.

**OISTI (2007).** Office of scientific e technical information Disponível em : <<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/837189-Yhbgdr/native/837189.pdf>> Acessado em: 10 fev. 2013.

**OLIVEIRA, SILVA A., et al. (2006).** Renew. Sust. Energ. Rev . DOI : 10 . 1016/j.rser.2006.10.013.

**OLEOLINE (2010).** “Crude Glycerine Market Prices”. Oleoline: The Independent Oleo Reporter, p.1-1.

**OSAKI, M.; BATALHA, M. O. (2011).** “ Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio”. Organizações Rurais & Agroindustriais, Lavras, v. 13, n. 2, p. 227-242, 2011. Disponível em: <http://revista.dae.ufla.br/index.php/ora/article/view/349/313>. Visualizado em Abril/2012.

**PARENTE. E. J, (2003).** “Biodiesel: A technologic adventure in a funny country. Disponível em

<<http://www.tecbio.com.br/downloads/livro%20Biodiesel.pdf>>. Access in 25 July 2012.

**PATZER R. et al. (2007).** “Stack emissions evaluation: Combustion of crude glycerin an yellow grease in an industrial fire tube boiler”. Agrucultural Utilization Research Institute, v.1,n.1,p.1-10. Disponível em <<http://www.auri.org/research/Glycerin%20Report%20Final.pdf>>. Acesso em :14 Out. 2012.

**PÉREZ, E.P., (2007).** “Substituição do diesel usado nos queimadores industriais por álcool combustível”. Ph.D. Tese, Universidade Estadual Paulista.

**PERRY e CHILTON (1973).** “Chemical Engineers Handbook”. 5ª Edição

**PINHEIRO, P. C.C.; VALLE, R. M.(1995).** “Controle de Combustão: Otimização do Excesso de ar”. Belo Horizonte.

**POND, W.G.; CHURCH, D.C.; POND, K.R.; SCHOKNECHT, A.(2005).** Basic animal nutrition and feeding 5.ed. Hoboken, USA.. John Wiley & Sons Inc.580p

**QUÍSPE.C.A.G., CORONADO C.J.R.,CARVALHO Jr. A.J. (2013).** “Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion”. Renewable and Sustainable Reviews 475-493.

**QUINTELLA, C. (2010).** “Cadeia do Biodiesel da bancada à Industria: Uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I”. Química Nova,v.32,n.3,p.793-808.

**RAHMAT N, ABDULLAH AZ, MOHAMED AR. (2010).** “Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 987–1000.

**RAGSDALE, S. R. & ASHFIELD, C. B. (2008).** “Direct-glycerin fuel cell for mobile applications”. ECS Transactions, 16, 1847-1854.

**RICKLEFS, R. E.(2003).** “A economia da natureza”. Trad. Cecília Bueno, Pedro P de Lima-e-Silva, Patrícia Mousinho. 5a ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, RJ, 2003.

SEMINÁRIO CO-PRODUTOS DO BIODIESEL. Website: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/resumo.PDF>. Acessado em Ago.2012..

**ROCHA G. (2010).** “Análise Termodinâmica, Termoeconômica e Econômica de uma Usina Sucoalcooleira com Processo de Extração por Difusão” Dissertação de Mestrado. UNESP

**SANTANA K. O.; VILAÇA, S. M.(2012).** “O Biodiesel como energia alternativa e o mercado da glicerina como co-produto.” Faculdade tecnologia em biocombustíveis.

**SABOURIN-PROVOST, G. & HALLENBECK, P. C.(2009).** “High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresource Technology*”, Elsevier, 100, 3513-3517.

**SANTOS A.N.(2008).** “ Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata)”.Universidade federal da Paraíba. Dissertação de mestrado.

**SERFATY RICARDO (2013).** “Combustão e Queimadores”. Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES), Engenharia Básica e Equipamentos. Disponível em: <xa.yimg.com/.../UNKNOWN\_PARAMETER\_VALUE>. Acessado em Abril 2013.

**SHEEHAN, J., CAMOBRECO, V., et al. (1998).** “An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles”, National Renewable Energy Laboratory. U.S. Department of Energy,May.

**SHREVE, R. N. BRINK JR., J. A.(1980).** Indústrias de Processos Químicos. Trad. Horácio Macedo. 4a ed. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, RJ, p. 448-51.

**SHOOL,K.W;SORENSOON,S.C. (2008)** “Combustion soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. “. Disponível em [http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen.19930301\\_gen012pdf](http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen.19930301_gen012pdf)>. Acessado em Julho,2013.

**SILVERSTEIN M.R., WEBSTER X. F, KIEMLE J.D.(2005),**”Spectrometric identifications of organic compounds”. Seventh Edition. New York.

**SILVA, A.L.D. AND MULLER, I.L., (2010).** “Operation of solid oxide fuel cells on glycerol fuel: A thermodynamic analysis using the gibbs free energy minimization approach”. Journal of Power Sources, Vol. 195, pp. 5637–5644.

**SKOOG, D. A., et al.,(2006).** “Fundamentos de Química Analítica”, 8ª ed., São Paulo: Thomson.

**SKOOG, D. A.; HOLLER, J.F.; CROUCH, S.R. (2009).** “Princípios de Análise Instrumental” ,6ª ed., Porto Alegre, (Capítulos 16 e 27)

**SOARES, R.R., SIMONETTI, D.A. AND DUMESIC, J.A., (2006).** “Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing”. Angewandte Chemie, Vol. 45, No. 24, pp. 3982–3985.

**STEINMETZ, S., HERRINGTON, J., et al. (2013).** “Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions”. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 34, pp.2749–2757.

**STELMACHOWSKI, M., (2011).** “Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: A review”. Ecological Chemistry and Engineering’s, Vol. 18, No. 1, pp. 9–30.

**STRIUGAS, N. et al. (2008).** “Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heart generation”. Energetic, v.54,n.3,p.5-12.

**STIDHAM. W.D, SEAMAN. D. W, DANZER. M. F (2000).** “Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil”. US Patent No. 6,127,560, supercritical methanol, Fuel, Volume 80, Issue 2, January 2001, Pages 225-231.

**SWEARINGEN, T. (2006).** “Separating glycerine/FFAs”. Journey to Forever.

**TACONI, KATHERINE A; JOHNSON, DUANE T.(2007).** “ The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production”. Intercontinental Biodiesel Group, St. Louis. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Alabama. Huntsville. Wiley nterScience.

**TAPASVI, D.; WIESENORN, C; GUSTAFSON, C.(2005).** “Process Model for Biodiesel Prodction from Various Feedstocks”. American Society of Agricultural Engineers v.48,p 2215-2221.

**THOMPSON, J.C., PETERSON. C. L, REECE. D. L e BECK. S. M. (1998).** “Two- Year Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed”, Trans. ASAE41: 931–939.

**THOMPSON JC, HE BB.(2006).** “Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks”, Applied Engineering in Agriculture, Vol. 22, nº 2, pp. 261-265.

**THAMSIROJ, T. MURPHY, J.D., (2010).** “Can rape seed biodiesel meet the European union sustainability criteria for biofuels?” Energy Fuels, Vol. 24, pp. 1720 –1730.

**TÔRRES R.A (2010).** “Determinação da Acidez Total de Vinhos Tintos Empregando Titulações Baseadas em Imagens Digitais” UFPB/CCEN - João Pessoa (Dissertação de Mestrado).

**URNS, S.R. (2000).** “An Introduction to Combustion – Concepts and Applications”. McGraw-Hill. 2.ed. Boston: Mc. Graw-Hill. 676p.

**UMPIERRE, A. P., MACHADO, F.(2012).** “Gliceroquímica e valorização do glicerol ”. Rev. Virtual Quim., 5(1), 106-116.

**VASCONCELOS Y. (2012).** “Glicerina”. Revista Fapesp Disponível em < <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>>. Acessado em Set. 2013.

**VAN GERPEN J, SHANKS B, et al. (2004).** “Biodiesel Production Technology August 2002–January 2004”, Report No. NREL/SR-510-36244, US DOE, National Renewable Energy Laboratory. Colorado, USA

**VAN GERPEN J.(2005).** “Biodiesel processing and production”. Fuel Processing Technology, 86: 1097–1107.

**VAZ VHS, CARVALHO JBR, SANT’ANNA MC, SILVA MS. (2010).** ”Viabilidade de usina de briquete de casca de coco e glicerol em Sergipe”, II Fórum Brasileiro de Energia, 2010, Bento Gonçalves – RS – Brasil, < <http://www.institutoventuri.com.br/energia/trabalhos/05.pdf/>> Acessado em 05 Out. 2012.

**VOEGELE, ERIN. (2010).** “Glycerin: Research Turns Up New Uses”. Researchers worldwide are stepping up efforts to develop new uses for crude glycerin. Once commercialized, these technologies have the potential to improve the economics of biodiesel production. Disponível em: <<http://biodieselmagazine.com/articles/3237/glyceri>

n-research-turns-up-new-uses>. Acessado em: 27 jul. 2012.

**YANG, X.J.; KOW, L.M.; FUNABASHI, T.; MOBBS, C.V.**(1999). Diabetes.

**YONG, K. *et al* (2001)**; “Characterization of glycerol residue from a palm kernel oil methyl ester plant”. *Journal of Oil Palm Research*, v.13,n.2,p.1-6.

**WANG, Z. *et al.*(2001)**; Glycerol production by microbial fermentation: A review. *Biotechnology Advances*, v.19, p.201-223.

**WERPY, T. *et al* (2004)**. “Top Value Added Chemicals from Biomass”. Report of the United States Department of Energy, v.1.

**WENDLANDT WM. W.(1985)**. “Thermal Analysis”. Third Edition. New York.(Cap. 1 e 2).

**WRIGHT, H.J;SEGUR, J.B, CLARCK, H.V.;*et al.*(2003)**. “A report on Ester Interchange”. *Oil and Soap*, v.21,p.145-148.

**ZHANG. Y, DUBÉ. M, MALEAN. D, KATES. M.(2003)**. “Biodiesel production from waste cooking oil: 2”. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology*.