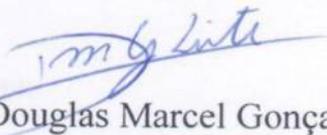


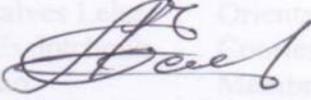
Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Plasma.

Quirion de Oliveira Spelta Follador

GASEIFICAÇÃO DE GLICERINA VIA PLASMA TÉRMICO

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:


Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite
Orientador


Prof. Dr. Alexei Mikhailovich Essiptchouk
Coorientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Follador, Quirion

Gaseificação de glicerina via plasma térmico / Quirion de Oliveira Spelta Follador.

São José dos Campos, 2017.

64f. Número de Folhas

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Plasma – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite

1. Glicerina. 2. Gaseificação. 3. Processamento de materiais a plasma. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FOLLADOR, Quirion de Oliveira Spelta. **Gaseificação de glicerina via plasma térmico**. 2017.64f. Dissertação de mestrado em Física – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Quirion de Oliveira Spelta Follador

TÍTULO DO TRABALHO: Gaseificação de glicerina via plasma térmico

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Quirion de Oliveira Spelta Follador

Endereço do Autor

CEP: 12701-080, Cruzeiro - SP

GASEIFICAÇÃO DE GLICERINA VIA PLASMA TÉRMICO

Quirion de Oliveira Spelta Follador

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Alexei Mikhailovich Essiptchouk	Coorientador	- UNESP
Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Membro interno	- ITA
Prof. Dr. José Luz Silveira	Membro externo	- UNESP

ITA

Dedico este trabalho a todos os professores que se dispuseram a compartilhar seus conhecimentos e contribuir com o desenvolvimento do país, e a meus pais, meu alicerce e minha irmã, grande amiga.

Agradecimentos

Aos meus pais Sâmela de Oliveira Spelta Follador e Manuel Domingos Follador pela educação e ensinamentos recebidos.

À minha irmã Hanaina de Oliveira Spelta Follador.

Ao meu orientador Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite e meu coorientador Prof. Dr. Alexei Mikhailovich Essiptchouk pela orientação e confiança depositada na realização deste trabalho.

Aos técnicos da oficina, pela ajuda na confecção das peças usadas no trabalho.

Aos amigos do Departamento de Física, pela colaboração e boa convivência durante todo este tempo, em especial ao Aleandro Ribeiro Marquesi, por transmitir sua experiência e me ensinar a como utilizar os equipamentos assim como Anton Halinouski pela grande ajuda com o espectrômetro e acondicionamento dos gases.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todos, meu muito obrigado. e ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

"Temos de fazer o melhor que podemos. Esta é a nossa sagrada responsabilidade humana".

(Albert Einstein)

Resumo

A glicerina bruta demetilada é produzida em larga escala pela indústria de biocombustíveis e se apresenta como uma matéria-prima potencial para a produção de diversos subprodutos de valor agregado mais elevado. Este trabalho tem como objetivo investigar sobre a capacidade de produção, via gaseificação a plasma térmico, de gás de síntese a partir deste insumo. A base de dados para a obtenção dos parâmetros do processo de gaseificação favoráveis à produção de gás de síntese foi estimada através da simulação em condições de pirólise e posteriormente utilizando ar como agente oxidante. O sistema de gaseificação é constituído basicamente por um reator de plasma térmico gerado em arco transferido por um eletrodo de grafite, um sistema de alimentação de insumos líquidos calibrado para uma vazão de 5 g/s de glicerina bruta e um sistema de alimentação de potência elétrica em corrente contínua ajustado para operar o arco em 33 kW. Nestas condições obteve-se um gás com composição de 34% de H₂, 24% de CO e uma eficiência de conversão de aproximadamente 36% a uma temperatura média de trabalho entre 800~850°C (1073~1123K). Os resultados corroboram com os resultados teóricos obtidos e confirmam o potencial do processo de gaseificação da glicerina bruta por plasma para obtenção de gás de síntese.

Abstract

Demethylated crude glycerin is produced on a large scale by the biofuels industry and presents itself as a potential raw material for the production of several higher added value by-products. This work aims to investigate the production capacity, via plasma gasification, of synthesis gas from crude glycerin. The database for obtaining the parameters of the gasification process favorable to the production of synthesis gas was estimated by simulation under pyrolysis conditions and subsequently using air as the oxidizing agent. The gasification system basically consists of an arc-generated thermal plasma reactor transferred by a graphite electrode, a liquid feed system calibrated for a flow rate of 5 g/s glycerol and a direct current electric power supply system adjusted to operate the arc at 33 kW. Under these conditions a gas having a composition of 34% H₂, 24% CO and a conversion efficiency of approximately 36% at an average working temperature between 800~850°C (1073~1123K) was obtained. The results corroborate with the theoretical results obtained and confirm the potential of the gasification process of crude glycerin by plasma to obtain synthesis gas.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Reação de transesterificação, no caso 1 reação utilizando metanol e reação 2 utilizando etanol como reagentes. Em meio básico o catalizador comumente utilizado é o hidróxido de potássio, em meio ácido, utiliza-se ácido clorídrico, a representação de “OCOR” é uma ramificação com ligação do tipo oxigênio-carbono-oxigênio-radical (onde o radical é uma cadeia carbônica que varia em cada óleo ou gordura, a mesma representação “R” ocorre para representar um radical CH ₃ para metanol ou C ₂ H ₇ para etanol e ainda para representar os radicais formados após a reação) (Torres, 2006).....	20
Figura 2.2: Produção de biodiesel e glicerina (Resolução ANP n° 07/2016.).....	21
Figura 2.3: Diagrama esquemático do sistema de gaseificação de glicerol por plasma de micro-ondas (YOON et al, 2013).....	26
Figura 2.4: Diagrama esquemático do sistema de reforma de glicerol por plasma-químico (TAMOŠIŪNAS et al., 2015).....	27
Figura 3.1: Desenhos do reator de processos, vista externa e interna: 1-corpo do reator; 2-tampa móvel; 3-eletrodo de fundo (anodo); 4-exaustão dos gases; 5-sistema de vazamento de escória; 6 e 7-flanges para entrada de material; 8-flange para acoplamento da tocha de plasma; 9-flange com janela transparente de borossilicato. T6, T7 e T8 são os pontos de medição de temperatura da parede refratária do reator e T9 é o ponto de medição de temperatura dos gases de exaustão.	30
Figura 3.2: Diagrama esquemático dos sistemas para ensaios de tochas de plasma.....	31
Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema de gaseificação de glicerina bruta e análise de gases na exaustão do reator.	32
Figura 3.4: Esquema do filtro do analisador de massas quadrupolar (PESSOA, 2005).	34

Figura 3.4: Composição química em equilíbrio termodinâmico no processo de pirólise da glicerina bruta.	39
Figura 3.5: Entalpia do processo de pirólise da glicerina e calor produzido pela queima do monóxido de carbono e do hidrogênio produzidos pela pirólise.	40
Figura 3.6: Razão entre o PCI e o PCS do gás de síntese produzido pela entalpia de sua formação a partir da pirólise da glicerina. Nos cálculos foram utilizadas as seguintes entalpias específicas de combustão: $\Delta H_{H_2}=285,8\text{kJ/kg}$, $\Delta H_{CO}=283,0\text{ kJ/kg}$	41
Figura 4.1: Comportamento da tensão e corrente durante a etapa de aquecimento do reator.	44
Figura 4.2: Comportamento das temperaturas aferidas na exaustão de gases e na parede interna do reator em três diferentes pontos, onde os termopares são apresentados no diagrama do reator na figura 3.1 como T9, T6, T7 e T8, respectivamente durante o processo de aquecimento.	45
Figura 4.3: Comportamento da tensão e corrente durante o processo de gaseificação.	46
Figura 4.4: Comportamento das temperaturas aferidas na exaustão de gases e na parede interna do reator em três diferentes pontos, onde os termopares são apresentados no diagrama do reator na figura 3.1 como T9, T6, T7 e T8, respectivamente durante o processo de gaseificação.	47
Figura 4.5: Exemplo de laudo de cromatografia gasosa resultante da análise do gás obtido no processo de gaseificação da glicerina bruta.	48
Figura 4.6: Composição química em equilíbrio do gás resultante da gaseificação da glicerina bruta com utilizando ar como agente oxidante.	50
Figura 4.7: Comparativo entre a normalização da concentração química de equilíbrio do gás de síntese obtido em simulação com os pontos médios de concentrações obtidos pela cromatografia de diferentes amostras de gás de síntese obtidas durante o experimento.	51
Figura 4.8: Espectrometria de massa em curto intervalo de tempo apresentando as variações correspondentes a composição do gás de exaustão do reator durante o processo de gaseificação da glicerina bruta.	52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas da glicerina comercial (99% de pureza).....	22
Tabela 3.1: Resultados da caracterização da glicerina bruta realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes / CQuiM / IPT.....	35
Tabela 3.2: Principais reações químicas durante a gaseificação	36
Tabela 4.1: Resultados obtidos pela cromatografia dos gases produzidos durante a gaseificação de glicerina.	49
Tabela 4.2: Comparativo entre diversas técnicas de gaseificação de glicerina* à plasma.....	53

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANP	Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biodiesel
ASTM	American Society for Testing and Materials
BXX	Biodiesel a XX% de concentração
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CIP	Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DC	Direct current (Corrente Contínua)
H_{ef}	Eficiência de conversão da energia
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
LPP	Laboratório de Plasmas e Processos
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
SI	Sistema Internacional de Unidades
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de Condutividade Térmica)
TER	Thermodynamic Equilibrium Reactor (Reator de Equilíbrio
Termodinâmico)	
UNESP	Universidade Estadual Paulista

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Biodiesel	18
2.1.1	Legislação brasileira que trata do biodiesel:	19
2.1.2	Origem e propriedades do biodiesel	19
2.2	Glicerol e glicerina	21
2.2.1	Pirólise e Gaseificação.....	23
2.2.1.1	Gaseificação à plasma	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Aparato experimental	29
3.2	Glicerina bruta	34
3.3	Simulação	35
3.3.1	Principais reações químicas em um gaseificador	36
3.4	Procedimento experimental	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Processo de gaseificação	44
4.2	Análise do gás de síntese produzido	48
4.3	Comparação dos resultados obtidos com a literatura	53
5	CONCLUSÕES	55
6	SUGESTÕES DE ATIVIDADES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
	REFERÊNCIAS	57
	APÊNDICE – CROMATOGRAFIAS REALIZADAS	61

1 Introdução

A busca por fontes de energia alternativa vem se mostrando, ao longo dos anos, uma forma de melhorar a qualidade de vida do homem, com redução dos efeitos nocivos que os combustíveis fósseis ocasionam. (NOGUEIRA, 2003)

Com a procura por fontes de energia renováveis, o investimento nacional em pesquisas para obtenção de biocombustíveis vem crescendo. No Brasil, se destacam o etanol, produto obtido através da cana-de-açúcar, e o biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, sendo possível acrescentá-lo ao diesel de petróleo ou consumido puro em motores a diesel adaptados (ABRAMOVAY, 2009).

A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel foi de 2% (B2), entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3% (B3), entre julho e dezembro de 2009 foi de 4% (B4) e entre janeiro de 2010 e junho de 2014 foi de 5% (B5), entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% (B6) e a partir de novembro de 2014 passou a ser de 7% (B7), em volume, conforme Lei 13.033/2014.

Adicionalmente, a utilização de combustíveis renováveis crescerá constantemente para compensar o declínio de combustíveis fósseis que são finitos e altamente prejudiciais ao meio ambiente. Por isso a produção do biodiesel vem aumentando a cada ano e conseqüentemente cresce a produção de glicerol um subproduto do processo de geração de biocombustíveis. A produção do biodiesel é principalmente obtida a partir da reação de transesterificação em meio ácido, básico, enzimático ou por craqueamento térmico, como citado por MATURANA (2011). Atualmente o processo de transesterificação de triglicerídeos com um álcool em presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos em meio básico é o mais utilizado e, como supracitado gera um subproduto conhecido como glicerol. Em geral 85% em massa do triglicerídeo produz o biodiesel e 10% em massa deste óleo forma o glicerol, sendo o restante catalisador não reagido e o álcool reagente em excesso durante a transesterificação.

Com o aumento da produção surge uma grande oferta de glicerol no mercado causando uma redução significativa em seu preço, forçando os produtores a estoca-lo, com intuito de conseguir no futuro negocia-lo com maior valor de mercado. Assim surge o interesse em utilizá-lo em forma de uma matéria prima energética (matéria prima para geração de gases combustíveis).

Segundo a BIODIESELBR (2013), em 1995 o preço do glicerol era R\$ 2,38/kg e em 2003 caiu para R\$ 1,32/kg e o preço em 2010 do glicerol bruto nos USA era muito baixo (US\$ 0,04-0,11/kg, ou, R\$ 0,07-0,19/kg) que fez com que muitos produtores de biodiesel armazenassem o glicerol enquanto esperavam por melhores mercados.

Em 2011 o preço do glicerol bruto foi de aproximadamente US\$ 0,05/kg (R\$ 0,08/Kg) e do glicerol refinado de US\$ 0,75/Kg (R\$ 1,25/Kg). (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, 2016).

PARENTE (2003) defende que a alta produção da substância deve ser encarada como uma oportunidade, e não um problema, sendo necessário que surjam tecnologias para agregar valor ao produto. Segundo ele, há um consenso de que a glicerina é uma matéria-prima abundante e de baixo custo e que tem um potencial químico para o desenvolvimento de novos produtos e processos com maior valor agregado.

Atualmente existem diversas aplicações para o glicerol, os setores industriais tradicionais que utilizam o glicerol refinado são: farmacêuticos, cosméticos, alimentícios, automobilístico (aditivo), têxtil, petroquímica, medicina (QUÍSPE, 2013).

Após depois de ser purificada a glicerina pode ser utilizada na área química e no setor alimentício, porém, a tecnologia exigida para extração das impurezas tem custo elevado e é dominada apenas por algumas empresas brasileiras (FREITAS & PENTEADO, 2006).

Diante do exposto, e com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerina e para a produção de biodiesel mais competitiva, justifica-se a busca por alternativas de aproveitamento da glicerina bruta gerada neste processo. Desta forma, torna-se necessário a busca por diferentes tecnologias de transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado.

Dentre estas, destacam-se as tecnologias de plasmas aplicada ao processo de gaseificação para obtenção de gás de síntese. Dentre às motivações para a realização deste trabalho, a principal delas consiste no uso da glicerina como matéria prima para produção de gás de síntese, adequado para a obtenção de energia.

Neste cenário, este trabalho realiza um estudo comparativo entre rotas atualmente utilizadas na gaseificação de glicerina pura e uma rota alternativa, pelo emprego de tecnologia de plasma.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem por principal objetivo investigar sobre o processo de gaseificação de glicerina bruta empregando tecnologia de plasma para obtenção de gás de síntese. Como objetivos específicos destacam-se:

- Adequar o sistema de gaseificação para operar em regime de arco transferido gerado por eletrodo de grafite e com sistema de alimentação de insumos líquidos;
- Realizar estudos teóricos visando a simulação do processo de gaseificação de glicerina bruta em ambiente de pirólise a plasma e utilizando ar com agente oxidante;
- Quantificar e qualificar o consumo energético, a composição do gás produzido e a eficiência do processo de gaseificação a plasma proposto;
- Comparar os resultados obtidos experimentalmente com os resultados da simulação e com os resultados dos outros processos de gaseificação tradicionais e processos a plasma apresentados na literatura;
- Elucubrar maneiras de aprimorar este método de gaseificação com base nos resultados obtidos da simulação realizada.

2 Revisão Bibliográfica

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel, portanto é importante discutir os principais conceitos de seu processo de produção, sua origem no setor de biocombustíveis e explicar o crescimento da disponibilidade ainda sem demanda deste produto, que é diretamente vinculado ao atual crescimento na produção de biodiesel. Além disso, é importante discutir as diferentes maneiras de se promover a gaseificação do glicerol, visando distinguir a proporção de monóxido de carbono e gás hidrogênio na composição do gás de síntese e avaliar a contaminação por outros gases.

2.1 Biodiesel

Segundo a ANP (2016) o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel).

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção. Tem aplicação singular quando em mistura com o óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre, porque confere a este, melhores características de lubricidade. É visto como uma alternativa excelente o uso dos ésteres em adição de 5 a 8% para reconstituir essa lubricidade. (BIODIESELBR 2013)

Ainda segundo a revista BIODIESELBR (2013), mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o biodiesel BX, onde X é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B7, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 7%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente.

A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração:

- Puro (B100)
- Misturas (B20 – B30)
- Aditivo (B7)
- Aditivo de lubricidade (B2)

As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que para as misturas B7, não é necessário realizar nenhuma adaptação dos motores. O conceito de biodiesel proposta pela norma ASTM é a seguinte: ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de lipídios renováveis, como por exemplo: óleos vegetais ou gordura de animais; os quais se empregam nos motores de ignição por compressão (motores diesel) ou em caldeiras de aquecimento”. A norma Americana para a produção de biodiesel é a ASTM D6751 (2006) e a norma Europeia é a UNE-EN 14214 (2003).

2.1.1 Legislação brasileira que trata do biodiesel:

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, segundo Regulamento Técnico ANP nº 4/2012.

2.1.2 Origem e propriedades do biodiesel

A usina de biodiesel que forneceu o glicerol utilizado neste trabalho obtém o biodiesel unicamente via processo de transesterificação, seja com rota etílica ou metílica. Segundo WRIGHT (2003) a transesterificação é uma reação entre um triglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ácidos graxos e glicerol.

Como descrito por MOTA et al. (2009), o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triacilglicerol, ou seja, um triéster derivado do glicerol, formado pela combinação de três moléculas de ácido graxo com a glicerina. O processo mais utilizado atualmente na produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários em meio básico, visto que esta catálise apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação que a transesterificação em meio ácido.

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).

Na Figura 2.1 está representada a reação de transesterificação de triglicerídeos (óleos vegetais) com metanol ou etanol na presença de um catalisador, no caso de uma transesterificação básica, o catalizador usado seria hidróxido de potássio.

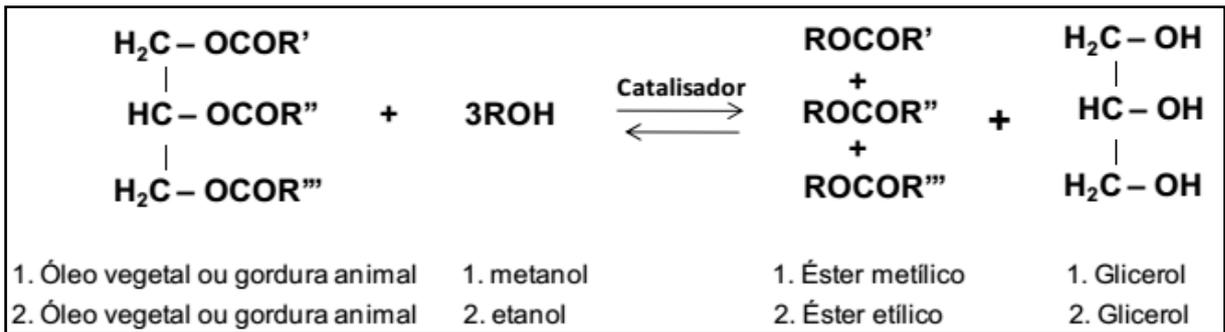


Figura 2.1: Reação de transesterificação, no caso 1 reação utilizando metanol e reação 2 utilizando etanol como reagentes. Em meio básico o catalisador comumente utilizado é o hidróxido de potássio, em meio ácido, utiliza-se ácido clorídrico, a representação de “OCOR” é uma ramificação com ligação do tipo oxigênio-carbono-oxigênio-radical (onde o radical é uma cadeia carbônica que varia em cada óleo ou gordura, a mesma representação “R” ocorre para representar um radical CH₃ para metanol ou C₂H₇ para etanol e ainda para representar os radicais formados após a reação) (Torres, 2006).

Esta reação é constituída de reações consecutivas e reversíveis, onde o triglicerídeo é decomposto em etapas, perdendo radicais e formando diglicerídeos e posteriormente monoglicerídeos. Os óleos de origem animal e vegetal são fontes de triglicerídeos constituídos de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos (FREEDMAN, 1986).

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).

Como já dito anteriormente, de acordo com a legislação brasileira o emprego de biodiesel inserido ao diesel vem crescendo nos últimos anos e a produção de biodiesel tem acompanhado este crescimento, como pode ser visto na Figura 2.2, onde está representada a produção de biodiesel e de glicerol.

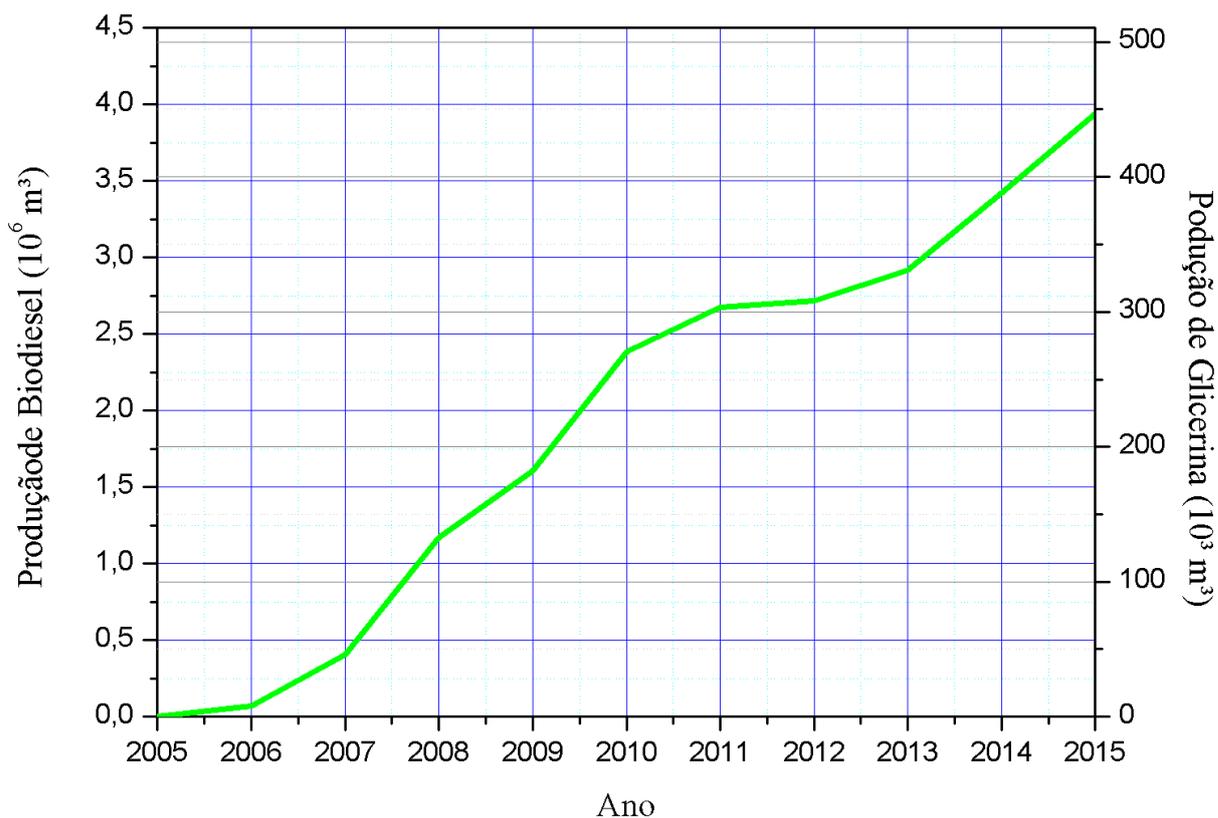


Figura 2.2: Produção de biodiesel e glicerina (Resolução ANP n° 07/2016.)

Como pode ser visto na figura 2.2, as produções de biodiesel e glicerina são diretamente proporcionais devido ao processo de produção do biodiesel, sendo importante ressaltar que o início de produção de forma mais representativa se dá em meados do ano de 2006 e início de 2007, como uma adequação prévia à legislação brasileira que tornou obrigatório o acréscimo de 2% de biodiesel ao diesel comum, e ano após ano a fração a ser acrescida foi incrementada, passando a ser atualmente 7% através da Lei 13.033/2014, que entrou em vigor em novembro de 2014.

2.2 Glicerol e glicerina

O glicerol é o nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, foi descoberto em 1779 por Carl W. Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou

potássio, no processo de manufatura de sabões. Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno (C₃H₆) (MOTA et al, 2009).

O glicerol na sua forma pura também chamado de glicerina, apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. Devido às suas características físicas e químicas e ao fato de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos e na indústria de alimentos. Apesar de o glicerol apresentar estas aplicações na forma pura, poucos estudos estão sendo direcionados para a utilização de glicerol bruto na forma direta (APOLINÁRIO, 2012). A Tabela 2.1 apresenta as propriedades físico-químicas da glicerina comercial (99% de pureza).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas da glicerina comercial (99% de pureza).

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÕES
Ponto de Fusão	17,8 °C (290,8K)
Ponto de Ebulição (1 atm)	290 °C (563K)
Densidade (25 °C)	1,262 g/ml (1,262x10 ⁻⁹ kg/m ³)
Flashpoint	176 °C (449K)
Toxicidade	20 mL/Kg (2,0x10 ⁻⁵ kg/m ³) oral
Solubilidade	água e etanol

Fonte: PERRY e GREEN (2001)

A glicerina pura é uma matéria-prima de alto valor agregado apresentando cerca de 1.500 aplicações em diversos setores, como na fabricação de produtos farmacêuticos (composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens), alimentícios (umectante e para conservante) e higiene oral (emoliente e umectante em pastas de dente). É empregada no processamento de tabaco, na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. É utilizada como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de tintas e resinas, na fabricação de dinamites, etc. (CLAUDE et al., 2000; LARSEN, 2009). Embora a glicerina seja usada na fabricação de uma variedade de produtos tais como 1,3 propanodiol, ácido succínico, poliésteres, ácido láctico, poligliceróis, medicamentos, cosméticos e como agente adoçante, a sua demanda mundial é limitada (IKENAGA *et al*, 2005).

Atualmente, a maior parte da glicerina comercializada no mercado internacional é proveniente da produção de biodiesel na forma de glicerina bruta, o restante é produzido por meio de processos de fermentação. Portanto, a produção de biodiesel em larga escala deve aumentar substancialmente a oferta de glicerina, com conseqüente desvalorização no mercado internacional (UNIAMERICA, 2006 apud ALMEIDA, 2011).

Entretanto, para atender às exigências das indústrias a glicerina bruta proveniente da fabricação do biodiesel precisa atingir um elevado grau de pureza alcançado somente através de processos complexos e dispendiosos como a destilação, especialmente no caso da glicerina oriunda da transesterificação de óleos e gorduras animais. O processo é tecnicamente complexo, sendo dominado por apenas algumas empresas. (ROBRA, 2006).

Segundo LARSEN (2009), os custos de implantação de uma fábrica para purificação da glicerina bruta são maiores que os necessários para instalação da própria planta de produção do biodiesel. Sendo a maior parte da glicerina comercializada um coproduto de um processo produtivo, logo, a oferta da glicerina é atrelada à demanda do produto principal. A demanda mundial de glicerina, no ano 2011 foi de cerca de 200 mil toneladas, em comparação com a produção brasileira no mesmo ano de aproximadamente 300 mil m³ (aproximadamente 345 mil toneladas – veja a figura 2.2), pode-se notar que a demanda mundial de glicerina em 2011 consumiu o equivalente a apenas 60% da produção nacional.

O Brasil, ao produzir biodiesel para adição de 5% no óleo diesel, produz grande quantidade de glicerina bruta, como esta quantidade não é totalmente demandada, o excedente de glicerina satura o mercado, sendo sua oferta maior que a procura, levando assim à queda do preço desse subproduto sendo armazenado sem um destino certo (SANTOS, 2011).

2.2.1 Pirólise e Gaseificação

A pirólise consiste na conversão de uma substância em outra por meio de aquecimento sem a utilização de oxidantes, com ou sem catalisador (SONNTAG, 1979). Os principais produtos da pirólise de compostos orgânicos são: água, gases permanentes (H₂, CO, CO₂, CH₄), compostos aromáticos (benzeno, fenol dentre outros derivados) e cinza rica em carbono. O rendimento e a composição dos produtos da pirólise dependem da taxa de aquecimento das partículas, tempo de residência do gás, temperatura e pressão do reator (DUFOR et al., 2009). ARNI et al. (2010) realizaram a pirólise de biomassa, na qual é convertida em gás, líquido, e sólido na ausência de ar. O produto sólido é rico em carbono e cinzas, e possui diversas

aplicações. O alcatrão (produto líquido) é constituído de hidrocarbonetos condensáveis do processo de pirólise, composto de uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos oxigenados e água, e pode ser usado como um substituto para o óleo combustível em muitas aplicações estáticas, como em caldeiras, e constitui uma importante fonte de substâncias químicas. O gás é a fração não-condensável do processo de pirólise, que consiste principalmente de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular, e pode ser usado como gás combustível.

Conforme relatou ZHOU et al. (2008), no processo de pirólise de glicerina a baixas temperaturas, entre (673 - 873K) são formados produtos líquidos e para temperaturas elevadas (1023K). Segundo ele a gaseificação é um processo relacionado com a pirólise, portanto a maior diferença entre ambos os processos é que a gaseificação ocorre na presença de oxigênio, na forma de ar ou vapor de água.

A Gaseificação também é definida como o processo pelo qual materiais carbonáceos sólidos ou líquidos, contendo em sua maior parte carbono, hidrogênio e oxigênio quimicamente ligados, são levados a reagir com oxigênio para produzir um gás que pode ser aplicado como combustível ou como insumo químico. No seu sentido mais amplo, a gaseificação abrange a conversão de qualquer combustível carbonáceo, sólido ou líquido, em produto gasoso que possua algum poder calorífico. Os processos que se enquadram nessa definição são a pirólise (aplicação de calor ao material a gaseificar na ausência de O_2), a oxidação parcial e a hidrogenação – processo que envolve a reação entre hidrogênio molecular e outro composto ou elemento, usualmente na presença de um catalisador, mais empregado para reduzir ou saturar compostos orgânicos (HIGMAN et. al, 2003).

A oxidação parcial é a tecnologia dominante no presente. O oxidante pode ser O_2 puro, ar e/ou vapor. As reações envolvidas na gaseificação são suficientemente exotérmicas para produzir produtos gasosos primários contendo CO , H_2 , CO_2 , $H_2O(g)$ e uma pequena quantidade de hidrocarbonetos. Para diferenciar o gás com elevados teores de H_2 e CO , produzido principalmente com a finalidade de produção de insumos químicos referido na literatura como gás de síntese (synthesis gas ou simplesmente syngas), daquele que é produzido para fins energéticos e que contém CH_4 e moléculas aromáticas de maior peso molecular, Reed e Das (1988) utilizam o termo producer gas no segundo caso. Neste texto nos referimos ao gás produzido na gaseificação por plasma como gás de síntese, dado à busca da melhoria na produção de gás, com os teores mais elevados possíveis de CO e H_2 .

Gases e líquidos produzidos nos processos de pirólise ou gaseificação podem ser usados como energia, na forma de calor e eletricidade ou para produção de produtos químicos. Por

exemplo, os gases com teores elevados de CO e H₂ pode ser uma fonte de gás para síntese de metanol, via processo Fisher-Tropsch, ou de H₂ (células a combustível) (BAUMLIN et al., 2006).

CHAUDHARI e BAKHSHI (2002) realizaram a gaseificação da glicerina utilizando vazões de vapor de água de 2,5g/h, 5g/h e 10g/h ($6,95 \cdot 10^{-7}$ kg/s, $1,39 \cdot 10^{-6}$ kg/s e $2,78 \cdot 10^{-6}$ kg/s) à temperaturas de 600°C e 700°C (873K e 973K respectivamente), e vazão de glicerina igual a 4g/h ($1,11 \cdot 10^{-6}$ kg/s). Foi atingida uma conversão de 80% em massa de glicerina, utilizando uma vazão de vapor igual a 10g/h a 700°C (973K), produzindo 92,3% em mol de gás de síntese com uma razão H₂/CO de 2.

FERNÁNDEZ et al. (2009) estudaram um novo método para produção de gás de síntese a partir da glicerina. Os autores realizaram a pirólise da glicerina em um forno de microondas com catalisador (carvão ativado). Nesse trabalho, os autores estudaram a influência do método de aquecimento (forno elétrico versus forno microondas), efeito do catalisador (dois tipos de carvão ativado comercial) e da temperatura da pirólise visando maximizar a produção de gás de síntese a partir da glicerina comercial (com pureza de 99%). O fluxo de entrada de glicerina utilizado foi de 40mL/h ($1,11 \cdot 10^{-8}$ m³/s) e o de gás de arraste (N₂) foi de 60mL/min ($1,0 \cdot 10^{-6}$ m³/s) sobre pressão atmosférica. Como resultados obteve-se: alta produção de gás de síntese (acima de 81% vol). O uso do catalisador melhora a seletividade para o hidrogênio, o que torna possível obter uma mistura H₂ + CO, com maior razão molar de H₂/CO do que quando se utiliza material inerte. Adicionalmente comprovou-se que o forno de microondas favorece a formação de gás síntese, em todas as temperaturas, mesmo em temperaturas baixas como a 400°C (673K). No entanto, o valor da temperatura de 800°C (1073K) mostrou-se mais adequado ao processo de produção de gás de síntese a partir da glicerina.

2.2.1.1 Gaseificação à plasma

Neste trabalho serão considerados dois processos de gaseificação de glicerol utilizando plasma encontrados na literatura. YOON et al. (2013) utilizaram glicerol com 99% de pureza como um substituto para glicerina bruta. A gaseificação a plasma foi realizada utilizando o gerador de micro-ondas de 2 kW esquematicamente representado na figura 2.3:

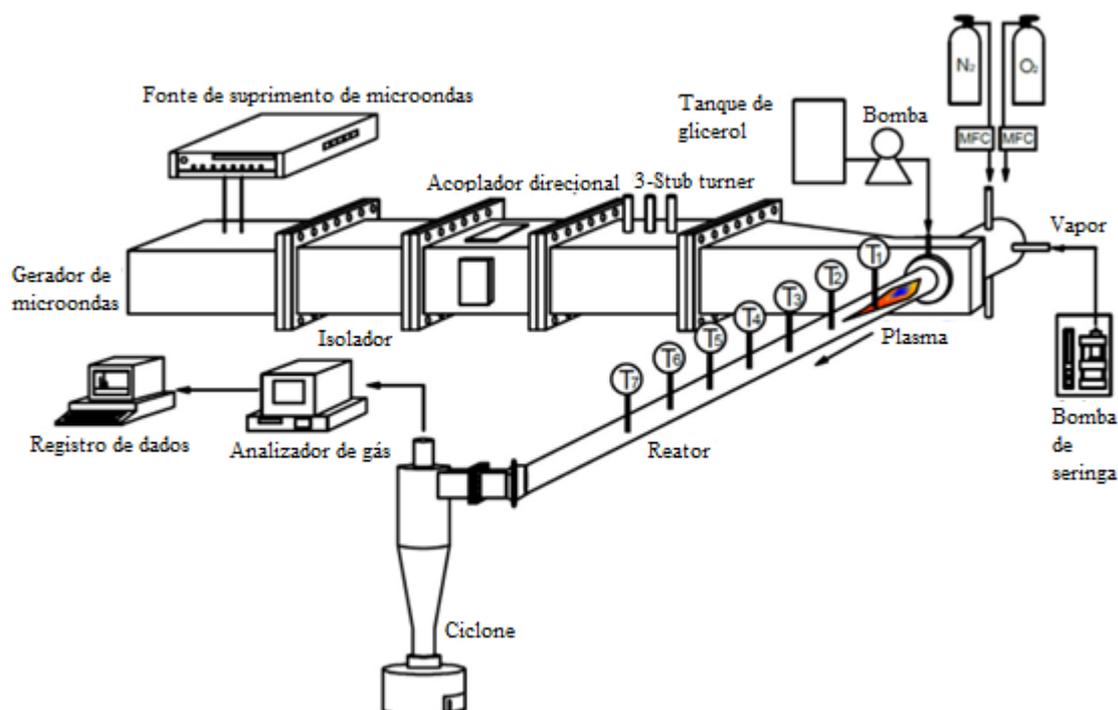


Figura 2.3: Diagrama esquemático do sistema de gaseificação de glicerol por plasma de micro-ondas (YOON et al, 2013).

O glicerol foi fornecido ao reator constantemente a uma taxa constante de 3 g/min ($5 \cdot 10^{-5}$ kg/s) através de uma bomba de engrenagens (Cole-Parmer, 74014-75). Foram investigadas várias condições operacionais, no caso sem a adição direta de O₂, produz-se um gás de síntese com um teor elevado de H₂ e CO de 57% e 35%, respectivamente. Nesta condição, a maior eficiência de conversão de energia pôde ser alcançada, mas a conversão de carbono foi mais baixa, de aproximadamente 80%. Conforme a relação de taxa de alimentação O₂/glicerol aumenta, a eficiência de conversão de energia diminui rapidamente enquanto a conversão de carbono aumenta. Os resultados mostram que, a relação O₂/glicerol deve ser controlada entre 0 e 0,4 de modo a conseguir uma conversão de carbono mais elevada e uma boa eficiência de conversão de energia. No caso do uso de vapor de água com agente oxidante, o aumento da relação de vazão vapor/glicerol conduz a um aumento no teor de H₂ no gás de síntese, reduzindo o poder calorífico do gás de síntese e a eficiência de gaseificação devido a formação de CO₂ no lugar de CO, ou seja, o teor de H₂ aumenta no gás de síntese por ser favorecida sua formação e por ser reduzida a formação de CO. O aumento da potência de micro-ondas proporcionou um aumento no teor de H₂ e CO no gás produzido e leva a um aumento no poder calorífico do gás de síntese por promover maior conversão de carbono presente na matéria prima. Quando a potência de micro-ondas foi aumentada de 1,0 para 1,8 kW, a conversão de carbono e a eficiência energética melhoraram em mais de 20% (YOON et al., 2013).

TAMOŠIŪNAS et al. (2015) realizaram a reforma a vapor de glicerol utilizando um reator de plasma-químico utilizando plasma de vapor de água como oxidante. O sistema experimental concebido para a reforma de glicerina é constituído por uma tocha de plasma de arco não transferido operando em corrente contínua e em pressão atmosférica, um sistema de alimentação de insumos (glicerina pura), um gerador de vapor, um superaquecedor, um sistema de abastecimento de gás, uma câmara de processos (reator químico), um condensador e um cromatógrafo para análise da composição dos gases de exaustão. O reator de plasma-químico utilizado no estudo, como pode ser visto na figura 2.4, possui 1 m de comprimento e 0,4 m de diâmetro interno. A tocha de plasma é montada no topo do reator, e os bicos injetores para o fornecimento de glicerol são instalados perpendicularmente ao fluxo de plasma a jusante.

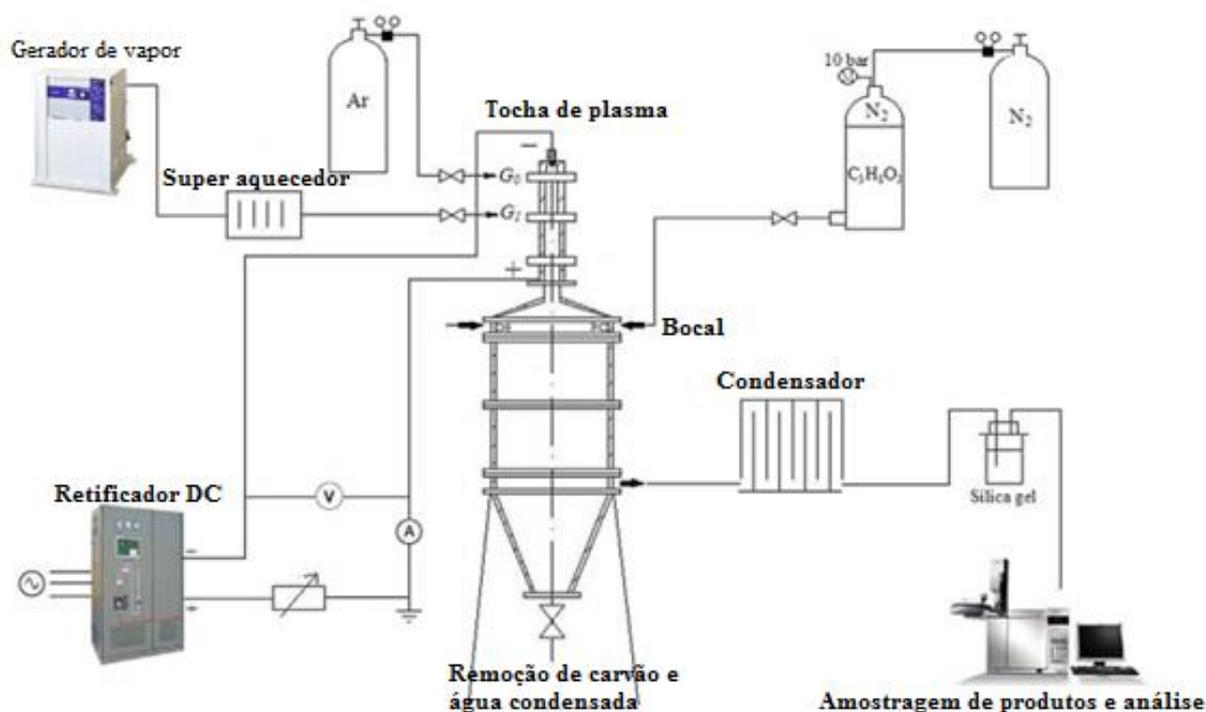


Figura 2.4: Diagrama esquemático do sistema de reforma de glicerol por plasma-químico (TAMOŠIŪNAS et al., 2015)

No fundo do reator existe uma secção para a remoção de carvão e água condensada e, na posição central do mesmo, é instalada uma câmara de saída para os produtos gasosos produzidos. Utilizou-se glicerol puro (99,5%) como substituto para glicerol em bruto. O glicerol foi fornecido ao reator de plasma-químico a taxas constantes de 0,002 kg/s e 0,004 kg/s, respectivamente, através de bicos injetores especiais pulverizando glicerina a uma pressão de

operação da ordem de 1,0 Mpa utilizando nitrogênio como gás de arraste. Para melhorar a fluidez e a estabilidade de pulverização do glicerol, o mesmo foi pré-aquecido a 343 K com um aquecedor antes do seu fornecimento ao bocal e reator. Utilizou-se argônio (vazão G_o) como um gás de proteção para proteger o cátodo de tungstênio da tocha de plasma contra a erosão, enquanto que o vapor de água superaquecido até 510 K foi utilizado como gás de trabalho para formação de plasma. A vazão G_o de Argônio foi mantida constante em 0,52 g/s, ajustado por um controlador de fluxo de massa. A taxa de alimentação de vapor (G_l) de vapor variou de 2,63 g/s a 4,48 g/s, ajustado por uma válvula de agulha e por um controlador de fluxo de massa.

TAMOŠIŪNAS et al. (2015) também realizaram a modelagem de processos químicos baseada em um reator de equilíbrio termodinâmico clássico (TER). O modelo TER mostrou boa concordância entre os dados calculados e os dados experimentais para o caso do teor de H_2 , com um desvio relativo de 6%, enquanto a diferença para o caso de CO foi de 17%. Estudos paramétricos indicam que a reforma do glicerol em gás de síntese depende fortemente da relação de vazão vapor/glicerol, bem como da potência da tocha de plasma. Quando mantida a relação vapor/glicerol em 2,2 na potência da tocha de plasma de 56 kW, o teor de H_2 e CO no gás produzido foi o mais alto (47% e 25,2%, respectivamente), fornecendo uma alta relação de H_2/CO , 1,86 adequada a muitas aplicações. Além disso, após a reação, a produção de cinzas no balanço de massa total foi de apenas 3,2%, enquanto que o rendimento dos produtos de gás produzidos foi de 59%. A eficiência energética e a exigência energética específica atingiram os valores de 51% e 59,2 kJ/mol, respectivamente, que correspondem à proporção de energia obtida no processo e a energia necessária para o processo ocorrer.

3 Materiais e Métodos

3.1 Aparato experimental

O experimento de gaseificação foi no realizado reator pertencente ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), na cidade de São José dos Campos – SP. A figura 3.1 ilustra o reator de processos utilizado neste trabalho, o qual ajusta-se a operação com tochas de arco transferido e arco não transferido.

O referido reator apresenta geometria cilíndrica e possui câmara interna de reação com volume útil de 27 litros. A parte superior do reator (2 - tampa) é móvel e possui: uma flange central (8) onde é feito o acoplamento das tochas ou, como usado neste trabalho, o eletrodo de grafite (catodo), um visor com uma janela de vidro borossilicato (9) e outra flange (7) por onde é feita a alimentação de material para gaseificação através de um tubo injetor de aço inoxidável refrigerado a água. O reator possui um eletrodo de fundo anodo (3) para a operação em regime de arco elétrico transferido. Sobre o fundo do reator (anodo) é mantido uma camada de metal (sucata) que é fundida durante a operação formando um banho metálico líquido que atua como anodo (aterrado). A exaustão dos gases de processo é feita através da flange (4). Um sistema de vazamento de escória (5) no fundo do reator permite o descarregamento de material fundido caso seja necessário. O reator foi fabricado em aço inoxidável e com paredes duplas refrigeradas com água, além de possuir revestimento interno de material refratário que constitui as paredes da câmara de reação. Na figura 3.1 também estão indicados vários pontos de medição de temperatura no reator para o controle do processo. Em todas as regiões de ajustes de dispositivos móveis, principalmente na flange de acoplamento da tocha de plasmas, a vedação é realizada com manta cerâmica (lã de rocha) para alta temperatura.

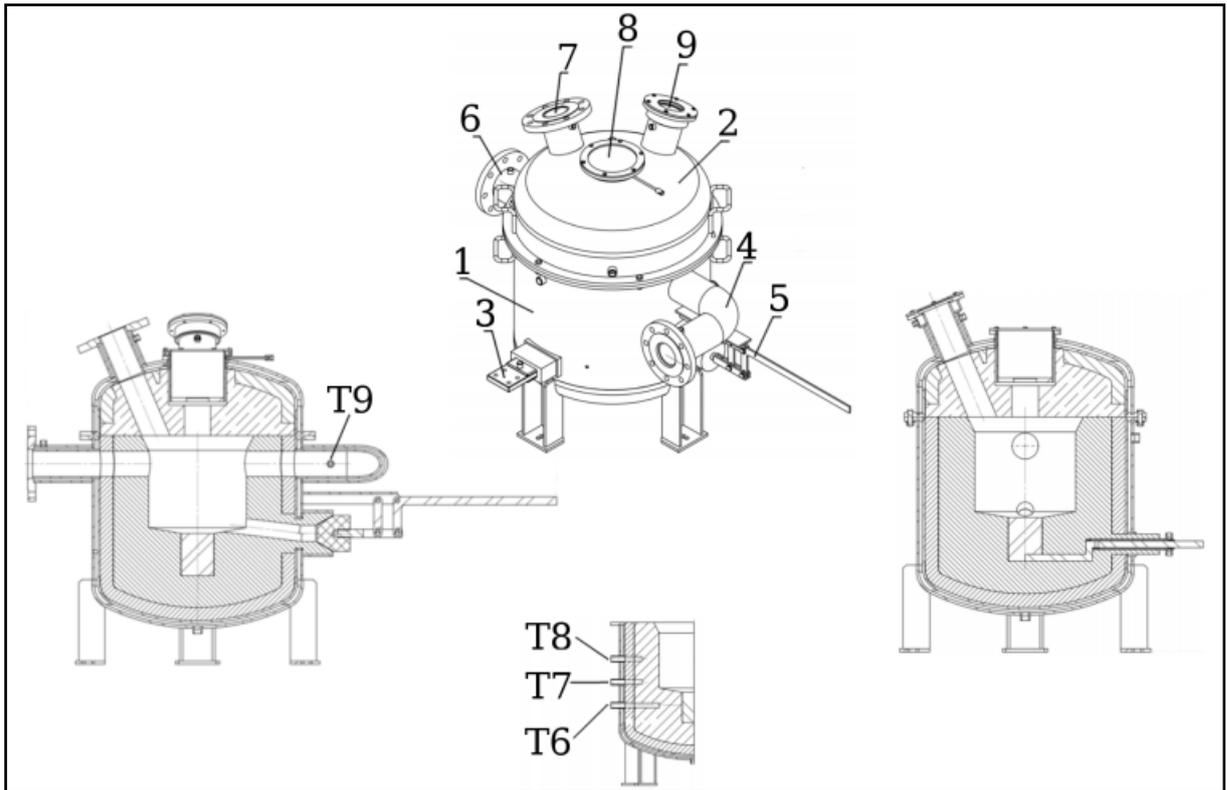


Figura 3.1: Desenhos do reator de processos, vista externa e interna: 1-corpo do reator; 2-tampa móvel; 3-eletrodo de fundo (anodo); 4-exaustão dos gases; 5-sistema de vazamento de escória; 6 e 7-flanges para entrada de material; 8-flange para acoplamento da tocha de plasma; 9-flange com janela transparente de borossilicato. T6, T7 e T8 são os pontos de medição de temperatura da parede refratária do reator e T9 é o ponto de medição de temperatura dos gases de exaustão.

A saída dos gases de exaustão no reator é ligada a um sistema simples de lavagem de gás (lavador de gás) por meio de uma tubulação de aço inoxidável de 3" de diâmetro.

Um diagrama esquemático do aparato experimental é mostrado na figura 3.2. O sistema de ensaios utilizados compreende um circuito básico para operações com tochas de plasmas térmicos que inclui: um reator de processos, um sistema de alimentação de insumos, um sistema de alimentação de potência elétrica, um sistema de fornecimento de gases, um sistema de tratamento e coleta de gases, um sistema de aquisição e tratamento de dados e um sistema de controle geral do processo.

O suprimento de ar comprimido é provido por um compressor parafuso com capacidade de 500 m³/h e pressão de 8,0 bar.

O suprimento de água desmineralizada para circulação no reator e no catodo é provido por uma bomba de água centrífuga de múltiplo estágio com capacidade de comprimir o ar a pressões de até 1,2 MPa, a partir de um reservatório de 1000 L em um circuito by-pass para controle da pressão de fornecimento de água.

O sistema de potência elétrica dispõe de uma fonte de corrente tiristorizada de 700 kW e uma fonte elétrica de alta frequência de 40 kV para ignição do arco elétrico (sendo que esta não foi utilizada neste trabalho). A fonte de corrente opera com tensão primária de 440 V CA trifásica, e pode operar em três configurações distintas de tensão secundária CC: 350 V e 2000 A; 700 V e 1000 A; 1400 V e 500 A. Os experimentos foram na configuração de 1400V e 500A. O nível de ripple característico da fonte, razão entre os valores RMS de tensão CC e CA, é de 6 % aproximadamente nesta configuração.

O sistema de alimentação de insumos inicialmente preparado para gaseificação de sólidos na forma de pó, foi adaptado para fornecimento de insumos líquidos por meio de um vaso pressurizado. Inicialmente o vaso não dispunha de pressurização, apresentando uma taxa de alimentação irregular muito baixa, próxima de 0,05g/s. A utilização deste sistema permitiu a obtenção de resultados de gaseificação, porém evidenciaram o excesso de O₂ oriundo da vazão de ar comprimido para proteção da janela de borossilicato, utilizada como visor de acesso à região de arco. A relação da taxa de alimentação de insumo e agente oxidante (ar) indica a necessidade de um sistema com maior taxa de alimentação de glicerina, afim de aumentar a razão glicerina/O₂, sendo então implementado um sistema de alimentação pressurizado a 0,29MPa.

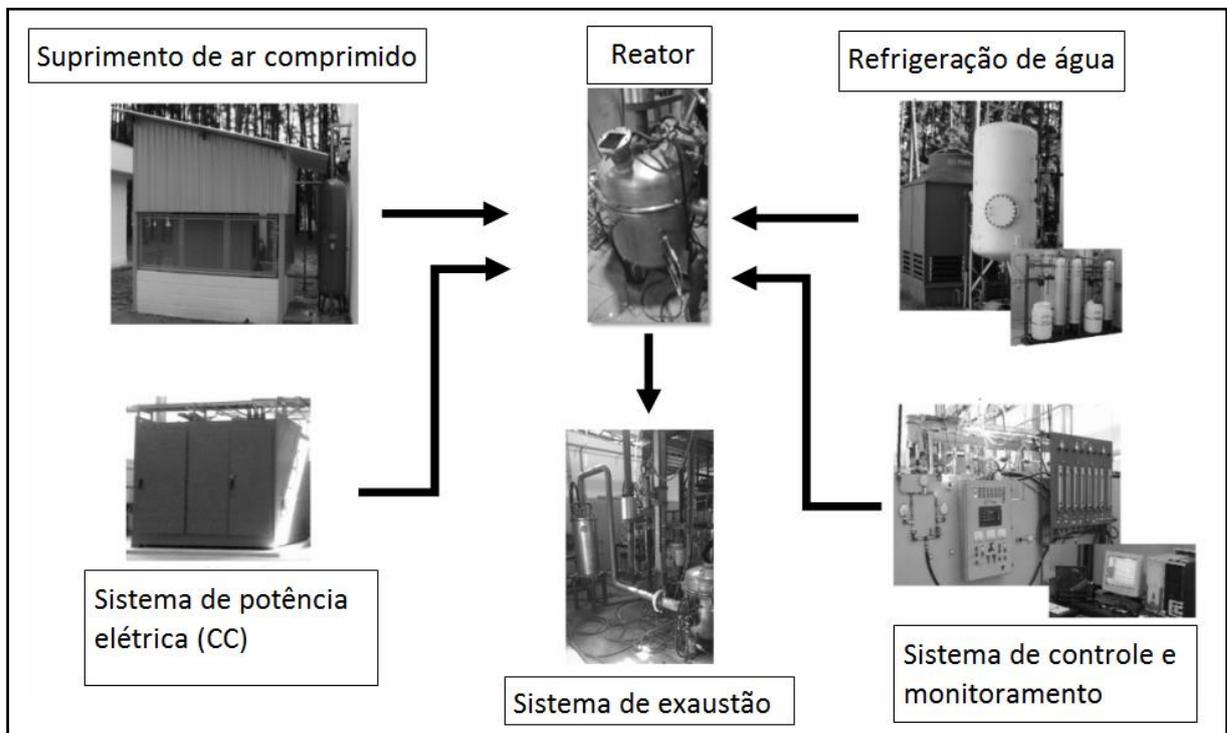


Figura 3.2: Diagrama esquemático dos sistemas para ensaios de tochas de plasma

O sistema de exaustão é composto por um lavador de gases de geometria cilíndrica com dimensões $\varnothing 0,49 \times 1,20$ m, onde os gases de processo são conduzidos em contra fluxo com água de lavagem aspergida por um chuveiro interno no topo do lavador. A água de lavagem flui por gravidade através de uma camada de enchimento, constituída de diversas peças tubulares de cerâmica, enquanto o gás flui por convecção forçada promovida pela diferença de pressão gerada por um ventilador centrífugo instalado na exaustão do lavador de gás. As diversas cavidades formadas na camada de enchimento aumentam o tempo de residência dos gases e a eficiência de retenção de particulado. Por fim os gases são exauridos para o exterior do laboratório através de uma chaminé. A velocidade de rotação do ventilador centrífugo é controlada por um inversor de frequência e tomada como parâmetro para o controle da pressão interna do reator. Os ensaios foram realizados mantendo-se sempre valores de pressão interna do reator levemente abaixo do valor de pressão atmosférica, entre 10,0 e 20,0 mm de coluna de água. Este procedimento facilita o processo de alimentação de glicerina no reator, evitando refluxo de material. Na figura 3.3 está esquematizado o sistema de alimentação de glicerina e o sistema de condicionamento e amostragem do gás produzido no interior do reator.

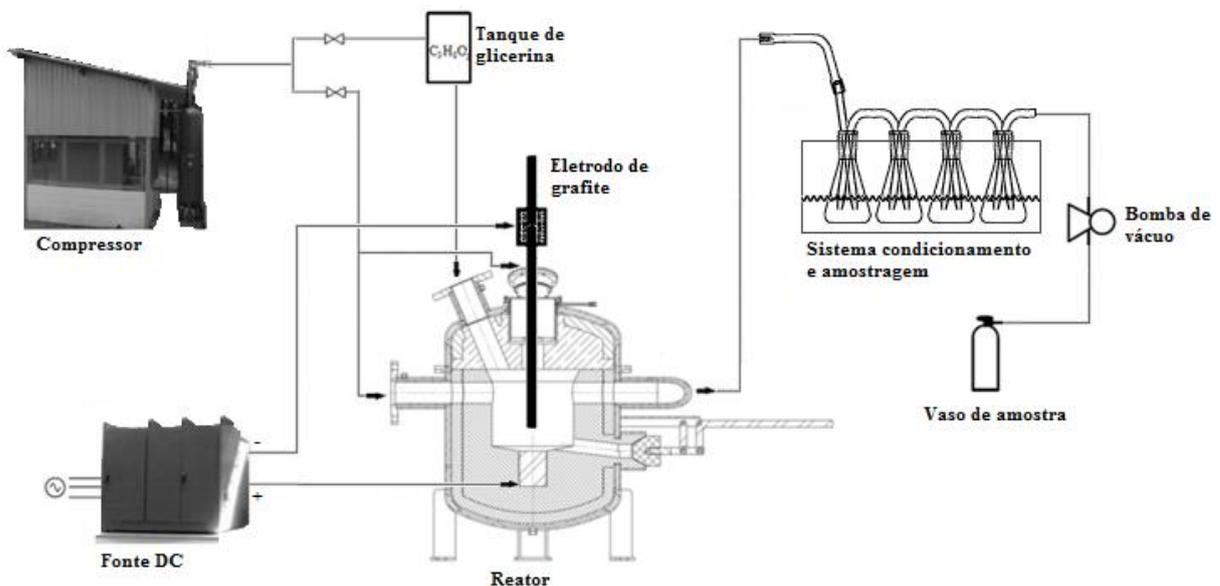


Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema de gaseificação de glicerina bruta e análise de gases na exaustão do reator.

O sistema de amostragem e condicionamento de gases para análise mostrado na figura 3.3 é constituído por uma derivação do duto de exaustão, que coleta uma fração dos gases produzidos e a sua temperatura é reduzida ao passar através de um tubo metálico, em seguida um condensador primário retém parte da água presente no gás que já condensou. Na sequência

o gás é conduzido através de quatro frascos de vidro de 500 ml ligados em série e mantidos imersos em um banho termostático contendo etilenoglicol com a temperatura afixada em $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde o gás é mais intensamente resfriado e a água remanescente no fluxo é condensada e aprisionada.

Uma bomba de vácuo no sistema promove o transporte do gás de amostragem para um espectrômetro de massa ou para preenchimento de um cilindro de acondicionamento de gases que posteriormente é enviado para a análise cromatográfica.

O sistema de monitoramento e controle é composto pelo painel elétrico de operação da fonte de corrente e acionamento do ignitor, controle de vazão e pressão de ar comprimido para o reator, painel de rotâmetros para diversos gases para processo e o sistema de aquisição de dados. As medidas de tensão e corrente do arco, e das temperaturas do processo são registradas durante todo o procedimento experimental e armazenados em um computador.

3.1.1 Espectrometria de Massa

A espectrometria de massas é uma técnica utilizada para identificação das espécies presentes em um ambiente gasoso e que permite acompanhar de forma *in situ* a variação da concentração destas espécies no tempo.

A espectrometria de massa consiste na coleta de uma pequena amostra de gás que é levada até uma região de baixa pressão (entre 10^{-5} e 10^{-7} Torr) onde o gás é ionizado por elétrons emitidos de um filamento e acelerados por um campo elétrico (energias típicas em torno de 70 eV). Em um espectrômetro de massa quadrupolar (como o utilizado neste trabalho), o analisador de massa quadrupolar identifica a razão massa-carga (m/z) das espécies. Para isto ele usa dispersores ou filtros para classificar os íons, consistindo de dois pares de hastes cilíndricas paralelas (Figura 3.4). A separação dos íons é feita então pela superposição de um campo elétrico contínuo e um campo alternado. Os íons entram no analisador com velocidade constante paralela às hastes e então começam a oscilar (devido à ação dos campos). Cada par de hastes recebe a aplicação de um potencial elétrico é dado por (PESSOA, 2005):

$$\Phi(t) = U + V\cos(\omega t) \quad (3.1)$$

Onde U é uma tensão contínua e ω é a frequência da tensão alternada que está na faixa de rádio-frequência (RF). Enquanto um par recebe um sinal $+\Phi(t)$ o outro par recebe $-\Phi(t)$, A

oscilação do íon depende da sua razão massa-carga, assim para uma determinada frequência apenas espécies com uma determinada razão massa-carga conseguem passar pelo analisador e chegar ao detector. As demais colidem com as hastes. Os íons que atravessam o filtro são detectados por um copo de Faraday (CF). O CF é um copo aterrado onde os íons são coletados, assim a intensidade de corrente é proporcional à concentração da espécie.

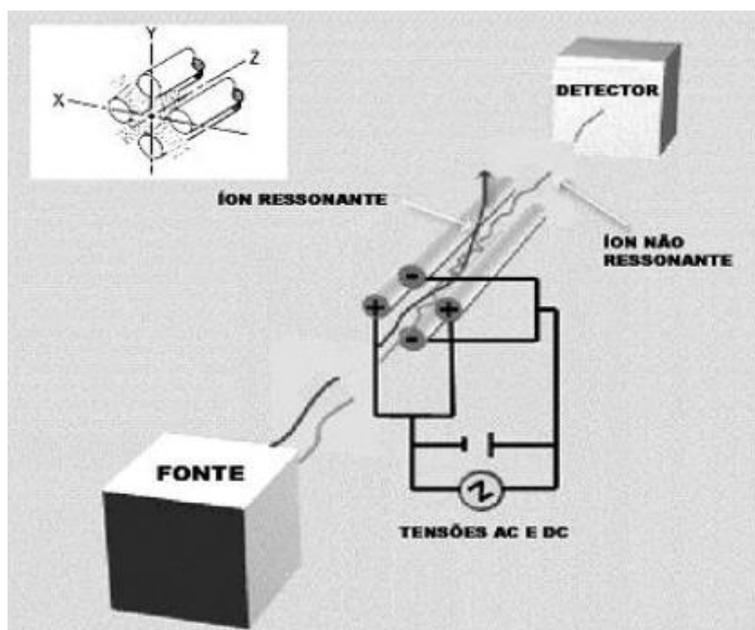


Figura 3.4: Esquema do filtro do analisador de massas quadrupolar (PESSOA, 2005).

3.2 Glicerina bruta

A glicerina bruta também chamada de glicerina loira foi cedida pela empresa CESBRA, que possui uma usina de produção de biodiesel localizada na cidade de Volta Redonda – RJ. Sua origem é proveniente da transesterificação metílica ou etílica de óleo de soja, onde já se retirou o excesso de metanol, sendo então considerado o material com o mais baixo valor agregado possível. Seu armazenamento foi realizado em tambor plástico à temperatura ambiente. A caracterização da glicerina foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes / CQuiM / IPT, onde foi gerado o relatório de ensaios N° 1 081 640- 203, com resultados expostos na tabela 3.1. Os padrões utilizados foram:

- ASTM D95-13e1, para determinação do teor de água por destilação;

- ASTM D5291-10(15), para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio;
- ASTM D482-13, para determinação do teor de cinzas;
- ASTM D1552-15, para a determinação do teor de enxofre total;
- ASTM D3176-15, determinação do teor de oxigênio;
- ASTM D240-14, para a determinação do poder calorífico.

Tabela 3.1: Resultados da caracterização da glicerina bruta realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes / CQuiM / IPT.

Água por destilação % v/m	15,5
Carbono % massa	25,8
Hidrogênio % massa	7,73
Nitrogênio % massa	0,2
Cinzas % massa	*
Enxofre total - % massa	1,89
Oxigênio - % massa	52,00
Poder calorífico – MJ/kg**:	Superior 13,96
	Inferior 12,32

*Durante a realização do ensaio, ocorreu a crepitação do material, acarretando, provavelmente perda de massa. O resultado encontrado foi 12,4%, impossibilitando a determinação do teor de cinzas.

**1 MJ/kg = 238,8 kcal/kg.

3.3 Simulação

A combustão e gaseificação de um combustível sólido líquido apresenta um conjunto complexo de processos físicos e químicos de degradação da parte orgânica do insumo e interação do carbono com oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água, hidrogênio e outros gases. Durante a decomposição térmica os compostos da matéria prima apresentam-se na forma gasosa e líquida: hidrocarbonatos, óxidos de carbono e nitrogênio, alcatrão, ácidos, etc. A quantidade e composição dos voláteis depende, principalmente, das condições térmicas (velocidade de aquecimento das partículas, temperatura máxima) e da natureza do agente de gaseificação (ar, oxigênio, vapor de água). Antes de se iniciar a emissão dos voláteis, a água contida no insumo se evapora totalmente.

3.3.1 Principais reações químicas em um gaseificador

A conversão de biomassa em gás de síntese envolve reações químicas complexas. Reações heterogêneas ocorrem na transição de fase de gás para sólido enquanto que as reações homogêneas ocorrem somente na fase de gás. A tabela 3.2 mostra as principais reações químicas ocorridas no processo de gaseificação (ZHANG et al, 2010; ARENA, 2012).

As reações homogêneas (reações 9-12) são praticamente instantâneas em condições de alta temperatura quando comparadas com as reações heterogêneas (reações 1-8). Um grande número das reações de gaseificação ocorrem no reator, contudo é possível diferenciar três tipos delas que são ditas reações de gaseificação independentes: reação gás-água (6), reação de Boudouard (7) e gaseificação de hidrogênio (8). Na fase gasosa estas reações podem ser reduzidas em apenas duas: reação de mudança gás-água (11) a qual é uma combinação das reações (6) e (7) e a metanização (12) a qual é uma combinação das reações (6) e (8). É importante ressaltar que todas estas reações de gaseificação, com exceção da de oxidação, são reações de equilíbrio (FABRY et al, 2013).

Tabela 3.2: Principais reações químicas durante a gaseificação

Nº	Nome da reação	Reação química	Entalpia da reação $\Delta H^{(1)}$
(1)	C _n H _m O _k , oxidação parcial *	$C_nH_m + n/2 O_2 \leftrightarrow m/2 H_2 + n CO$	Exotérmica
(2)	Reforma à vapor	$C_nH_m + n H_2O \leftrightarrow (n + m/2) H_2 + n CO$	Endotérmica
(3)	Reforma à seco	$C_nH_m + n CO_2 \leftrightarrow m/2 H_2 + 2n CO$	Endotérmica
(4)	Carbo-oxidação	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,65 kJ.mol ⁻¹
(5)	Carbo-oxidação parcial	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-110,56 kJ.mol ⁻¹
(6)	Reação gás-água	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,2 kJ.mol ⁻¹
(7)	Reação de Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	+172,52 kJ.mol ⁻¹
(8)	Hidro-gaseificação	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,87 kJ.mol ⁻¹
(9)	Carbo-monóxido oxidação	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	-283,01 kJ.mol ⁻¹
(10)	Oxidação do hidrogênio	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	-241,09 kJ.mol ⁻¹
(11)	Mudança gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,18 kJ.mol ⁻¹
(12)	Metanização	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,3 kJ.mol ⁻¹

* T = 298 K, P = 1,013 105 Pa, carbono como sólido e água como vapor

Em temperaturas elevadas a mistura dos gases pode ser definida como um plasma composto de átomos, moléculas, íons e elétrons em estado de equilíbrio termodinâmico. Neste estado, todos os processos elementares (tanto diretos quanto reversos) ocorrem com mesma

velocidade. Efeitos de ionização são equilibrados por processos de recombinação; a energia de excitação de átomos e moléculas retorna ao sistema por meio de colisões elásticas e inelásticas; a radiação emitida é idêntica a absorvida e ausência de dissipação da energia ao ambiente externo. Na pressão atmosférica o número de colisões entre as partículas é tão grande que os elétrons e íons transferem o excesso de energia obtida no campo elétrico à outras partículas quase instantaneamente (10^{-6} - 10^{-5} s). A energia de cada espécie de partícula se distribui de acordo com a equação de Boltzmann, enquanto que a distribuição das velocidades das partículas obedece a lei de Maxwell. As temperaturas de todos os componentes do plasma se equalizam e o sistema atinge o equilíbrio térmico e químico. Estas limitações permitem fazer os cálculos termodinâmicos do plasma usando as leis que regem o comportamento de um gás ideal.

Quando as reações químicas ocorrem no sistema, suas funções características (a entropia S e a energia livre do Gibbs G) dependem da pressão p , da temperatura T e do número de mol dos componentes M_i . No estado de equilíbrio termodinâmico as funções atingem seus valores extremos. Fixando p e T é possível obter M_i utilizando o método de variação de Lagrange.

O sistema de equações para caso em que $p=\text{const}$ e $T=\text{const}$, consistem (SANTOS, 2004; PARKHOMENKO, 1991):

- Condição para máximo de entropia dos componentes gasosos

$$G_i - R \ln \frac{RTM_i}{V} + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j + n_{ei} \lambda_e = 0 \quad (3.2)$$

- Condição para máximo de entropia dos componentes condensados

$$M_i - a \exp \left\{ -A \left(G_i + \sum_{j=1}^n n_{ji} \lambda_j \right) \right\} = 0 \quad (3.3)$$

- Conservação de massa

$$[g_i] - \sum_{i=1}^k n_{ji} M_i - \sum_{i'=1}^l n_{ji'} M_{i'} = 0 \quad (3.4)$$

- Conservação da entalpia

$$I - \sum_{i=1}^k M_i I_i - \sum_{i'=1}^l M_{i'} I_{i'} = 0 \quad (3.5)$$

- Conservação de carga elétrica do sistema

$$\sum_{i=1}^k n_{ei} M_i = 0 \quad (3.6)$$

- Lei de um gás ideal

$$pV - RT \sum_{i=1}^k M_i = 0. \quad (3.7)$$

Aqui: G_i é o potencial do Gibbs; R constante de gás ideal; $[g_i]$ o número de mol do j -elemento por unidade de massa (por exemplo em 1 kg); n_{ji} e $n_{ji'}$ - número de mol do elemento j dos respectivos componentes i e i' ; k, l o número de componentes no estados gasoso (incluindo ionizados) e estado condensado; m o número de elementos químicos formados no sistema; n_{ei} o multiplicidade de ionização; V o volume específico; λ_i, λ_e variáveis indefinidas de Lagrange; $a=V/RT$; $A \sim 10^3-10^4$ multiplicadores auxiliares; M a parte molar do componente condensado.

A entalpia dos precursores é dada por:

$$I = \sum_{i=1}^n g_i^m I_i \quad (3.8)$$

Onde g_i^m é a parte em massa da substancia (i); I_i a entalpia da substancia (i) na temperatura de entrada no reator (SANTOS,2004).

Neste estudo foram analisados dois diferentes ambientes (condições) de gaseificação de glicerol (pirólise e utilizando ar como agente oxidante). O primeiro caso é a gaseificação a plasma na ausência de agente oxidante.

Utilizando o código termodinâmico multifuncional TERRA (GOROKHOVSKI et. al., 2005) com o algoritmo baseado na maximização da entropia total, simulações foram realizadas com o intuito de obter a composição química do gás produzido e as propriedades físicas do sistema termodinâmico isolado e de equilíbrio. A faixa de temperatura estudada foi de (500 a 2000 K) e o valor de pressão foi fixado em 0,1 Mpa, representando processos realizados à pressão ambiente. A composição química utilizada da glicerina foi a dos resultados da análise apresentada na Tabela 3.1. Esta simulação, permite prever os produtos esperados para a gaseificação dos compostos presentes na glicerina, em cada temperatura (sempre em condição de equilíbrio). Os resultados dos cálculos apresentados na Figura 3.4. mostram produções ótimas de hidrogênio (33 mol/kg) e monóxido de carbono (13 mol/kg) para uma temperatura de processo de 1000K a partir do processo de pirólise a plasma da glicerina bruta.

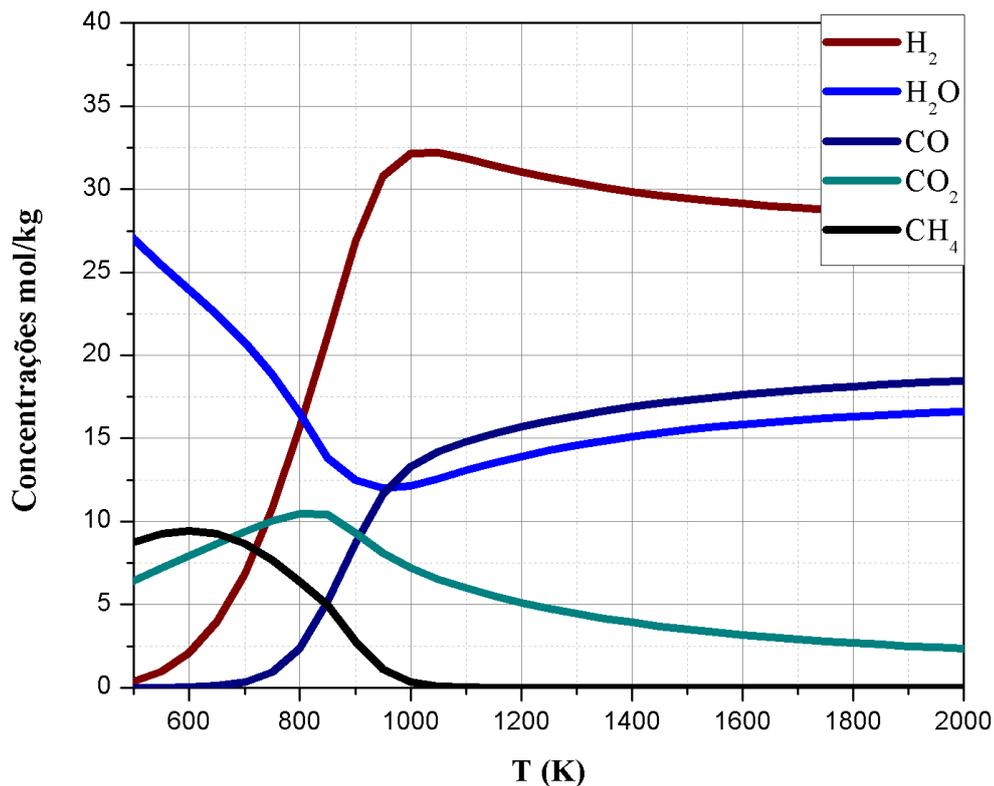


Figura 3.5: Composição química em equilíbrio termodinâmico no processo de pirólise da glicerina bruta.

Ainda na Figura 3.4 pode-se notar o ponto máximo de concentração de dióxido de carbono próximo a 850K (aproximadamente 10 mol/kg) com posterior decréscimo. A concentração de água tem um ponto mínimo de aproximadamente 12 mol/kg, próximo à temperatura de 1000K, aparentando um posterior crescimento com saturação assintótica. A curva de concentração de monóxido de carbono apresenta crescimento rápido iniciando em 700K até atingir aproximadamente 13 mol/kg a T=1000K, posteriormente apresenta um comportamento assintótico, com uma desaceleração no crescimento onde irá atingir cerca de 17 mol/kg à 2000K. A concentração de hidrogênio apresenta um crescimento significativo até atingir o pico em 1000K, representando aproximadamente 33 mol/kg, porém posteriormente, ao contrário do monóxido de carbono, este apresenta uma ligeira queda, onde pode-se notar uma estabilização com valores próximos a 28% mol/kg a T=2000K.

Utilizando os dados que originaram a Figura 3.4 foi calculada a entalpia do processo de gaseificação da glicerina e também a energia térmica contida no gás de síntese, em função da temperatura do processo, como mostra a figura 3.5.

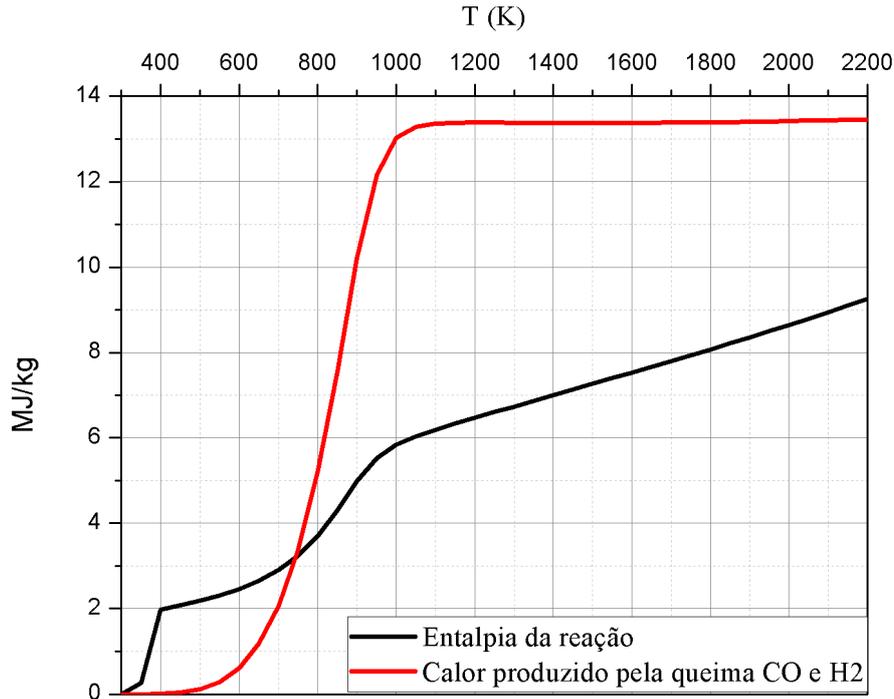


Figura 3.6: Entalpia do processo de pirólise da glicerina e calor produzido pela queima do monóxido de carbono e do hidrogênio produzidos pela pirólise.

De acordo com a Figura 3.5 observa-se que a entalpia da reação de pirólise tem seu valor equivalente à queima do gás de síntese que produz ao atingir a temperatura de 700K, porém, é notável o crescimento do calor contido no gás de síntese até aproximadamente 1000K, posteriormente o calor contido tende a se estabilizar, em contrapartida a entalpia da gaseificação mantém seu crescimento, sendo possível notar que em um outro valor de temperatura muito elevado deve atingir novamente valores que ultrapassam o calor obtido da queima do gás de síntese.

Utilizando agora os valores da figura 3.5 pode-se calcular os valores das razões PCI/H e PCS/H que nos indica a melhor relação entre o potencial calorífico do gás de síntese produzido, ou seja, seu poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS) com a entalpia (H) da glicerina. Estes valores em função da temperatura do processo é mostrada na figura 3.6. O PCS e o PCI do gás de síntese foram estimados segundo as relações expressas pelas equações:

$$PCS = 288 \times H_2 + 283 \times CO \quad (3.8)$$

$$PCI = 120 \times H_2 + 283 \times CO \quad (3.9)$$

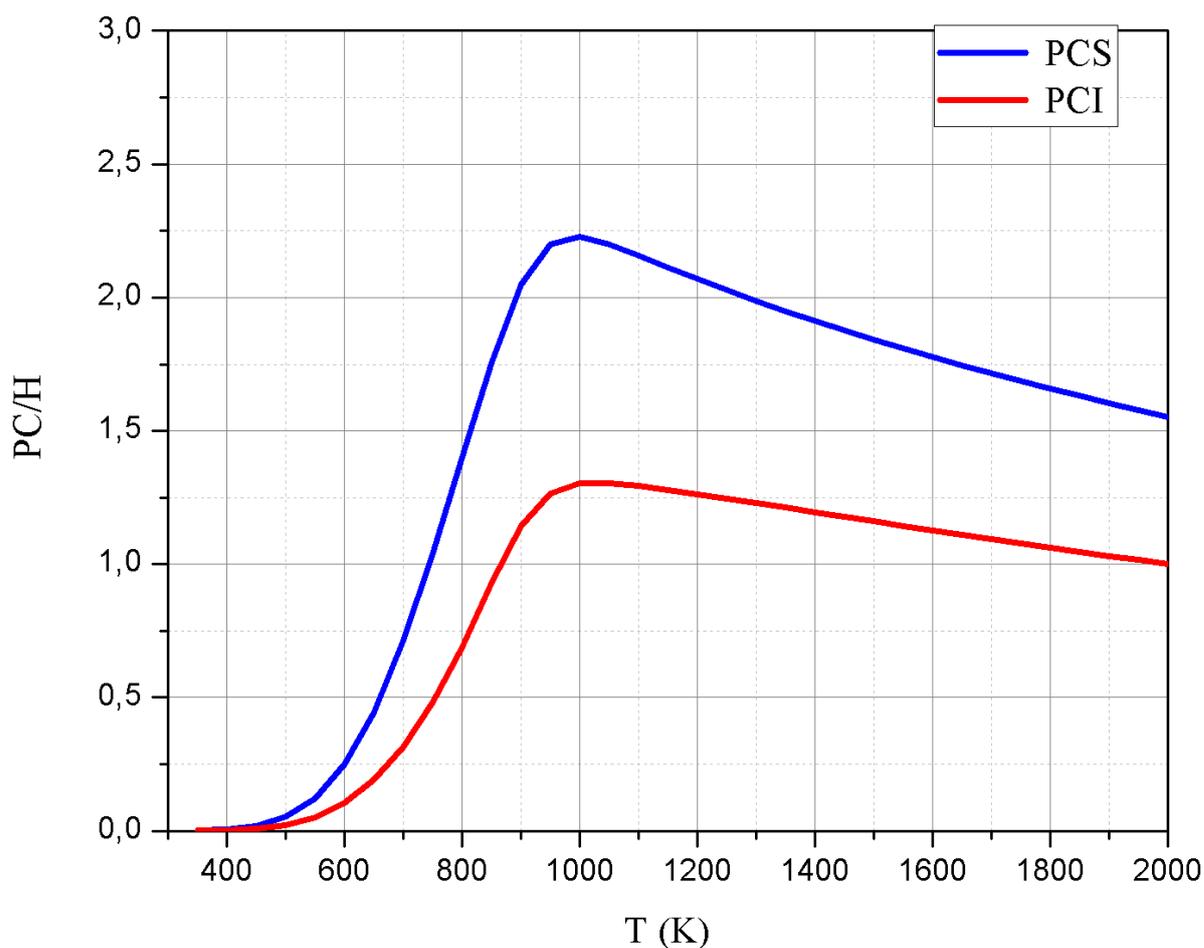


Figura 3.7: Razão entre o PCI e o PCS do gás de síntese produzido pela entalpia de sua formação a partir da pirólise da glicerina. Nos cálculos foram utilizadas as seguintes entalpias específicas de combustão: $\Delta H_{H_2}=285,8\text{kJ/kg}$, $\Delta H_{CO}=283,0\text{ kJ/kg}$.

De acordo com a figura 3.6 observa-se que as curvas referentes às razões PCI/H e PCS/H apresentam pico máximo próximo à temperatura de 1000K, ou seja, a melhor relação entre a energia contida no gás de síntese produzido e a energia despendida para a realização da pirólise da glicerina é atingida em $T=100\text{K}$, atingindo uma proporção próxima a 2,25, sendo assim, esta temperatura foi utilizada como parâmetro inicial para os experimentos realizados e descritos em sequência.

3.4 Procedimento experimental

O procedimento experimental segue uma sequência de etapas necessárias para garantir a proteção dos equipamentos envolvidos e melhor desempenho dos mesmos, sendo assim, para

utilização do reator, deve-se primeiramente ligar as bombas d'água do sistema de circulação de água, a bomba d'água de refrigeração da fonte de potência e o sistema de arrefecimento externo, após esta etapa, deve-se ajustar a vazão de água de circulação nos componentes, 300 L/h na refrigeração do cátodo, 600 L/h no corpo do reator, 500 L/h no ânodo e 300 L/h no lavador de gases. A etapa seguinte é iniciar a injeção de ar para promover convecção e troca de calor mais eficaz do arco elétrico com as paredes do reator, injetando aproximadamente 1g/s de ar comprimido fornecido pelo compressor no interior do reator e 167mL/s para proteção e isolamento térmico da janela de borossilicato do reator. Em seguida é ligado o sistema de exaustão.

Após isso, pode-se iniciar a ativação da fonte, primeiramente encostando o eletrodo de grafite no fundo do reator (ânodo), em seguida ativa-se o disjuntor principal da fonte elevando gradativamente a corrente a medida que o eletrodo de grafite é afastado do ânodo até a altura desejada. Estes valores de corrente e comprimento de arco podem variar, porém respeitando sempre os limites recomendados para proteção da estrutura refratária do reator. Após o arco elétrico estar estabelecido e o aquecimento ter sido iniciado, é então ligado o sistema de aquisição de dados.

Após o processo de aquecimento, onde se atinge a temperatura desejada para o processo, neste caso temperaturas próximas à 1000K, se interrompe o fluxo de ar comprimido e inicia-se o processo de alimentação de glicerina bruta, porém, a alimentação de ar comprimido necessária para a proteção da janela de borossilicato que permite o acesso visual da região de arco no interior do reator.

Os gases produzidos por esse processo, após passarem pelo sistema de condicionamento podem ser analisados pelo espectrômetro de massa e/ou acondicionados para a realização da caracterização por cromatografia gasosa.

Para a caracterização dos gases utilizou-se principalmente um cromatógrafo da marca *Perkin-Elmer modelo Clarus 580*. A coluna cromatográfica empregada neste ensaio, é do tipo empacotada de aço Inox (2m/1.8'), responsável pela separação de cada componente presente na amostra e enviá-los, para o detector de condutividade térmica (TCD - *Thermal Conductivity Detector*). De acordo com as características físico-química, cada componente terá um tempo específico de residência dentro da coluna, este tempo é chamado de Tempo de Retenção. Os componentes passam pela coluna em uma corrente de gás hélio dentro da coluna empacotada em um tempo total de 5 min.

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de massas da marca Extrel modelo *MAX300-LG Laboratory Gas Analyzer* que opera em pressão atmosférica. Além disso, este

espectrômetro conta com um sistema de análise de gás que permite obter as % em volume das espécies analisadas e de forma temporal. O espectrômetro de massa esteve acoplado ao sistema de condicionamento de gás ao longo de todo o experimento, porém os resultados obtidos não apresentam confiabilidade quantitativa.

4 Resultados e discussão

4.1 Processo de gaseificação

O processo de gaseificação foi realizado utilizando como parâmetro de controle a tensão e corrente aplicada entre os eletrodos, sendo a corrente controlada pela fonte e a tensão controlada pelo comprimento do arco. Porém estes parâmetros ainda estão sujeitos à variação devido interferências ocorridas no interior do reator. A variação destes parâmetros com o tempo de processo durante o pré-aquecimento do reator é apresentada na figura 4.1.

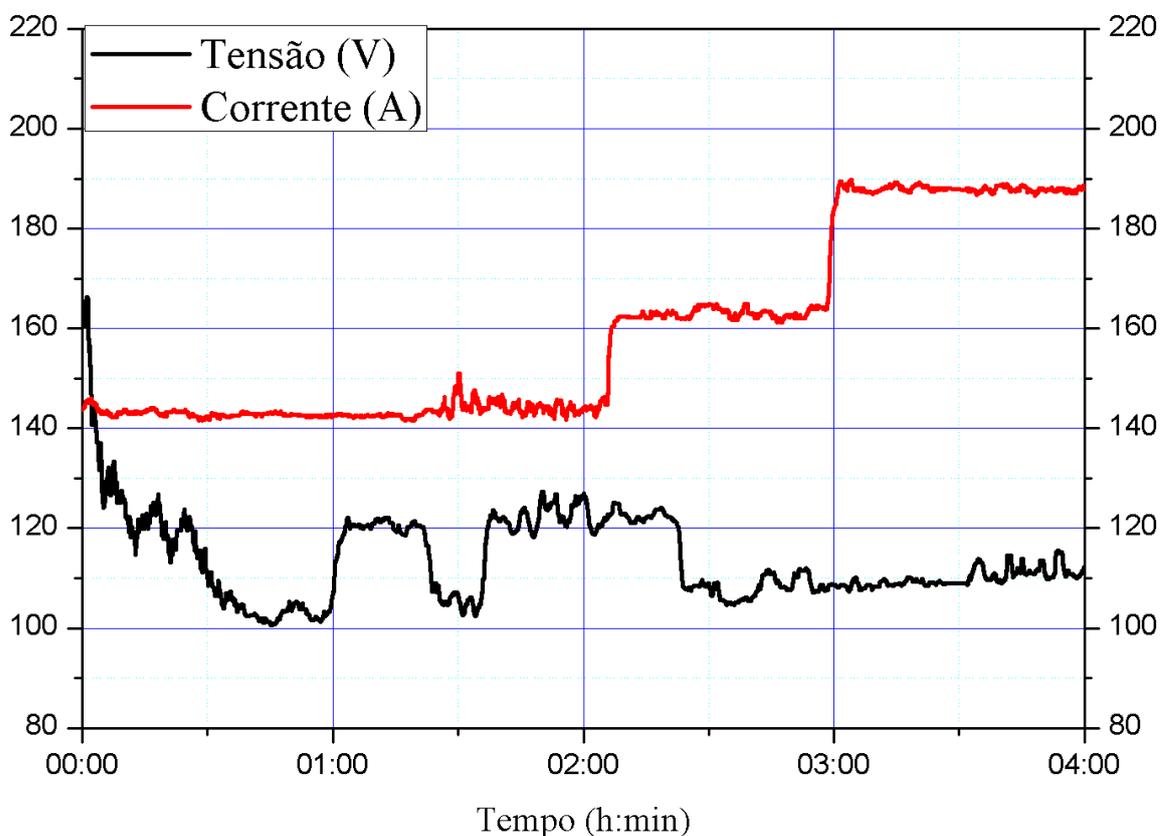


Figura 4.1: Comportamento da tensão e corrente durante a etapa de aquecimento do reator.

Na figura 4.1 pode-se observar dois momentos onde a corrente foi incrementada, sendo que do momento de início de aquisição de dados até as 2h de experimento foi mantida uma corrente próxima a 145A, neste momento o valor da corrente foi elevado para próximo de 160A se mantendo neste valor até se completar 3h, onde foi incrementado para cerca de 190A. A curva de tensão inicia com um contínuo decréscimo até se estabilizar com valores próximos a 100V, em menos de uma hora a partir do início da aquisição de dados. Isso ocorre devido à diminuição da resistência da atmosfera no interior do reator devido ao seu aquecimento. Porém

no marco de 1h de experimento o comprimento do arco foi alterado pela elevação intencional do eletrodo, levando a um aumentando a tensão para 120V correspondente a distância catodo-anodo de 0,12m. Pouco antes de decorridas 1h e 30min o eletrodo foi baixado novamente, ou seja, o comprimento do arco foi reduzido, ocasionando a redução da tensão, onde seu valor retorna para 100V (distância catodo-anodo de 0,1m). Pouco tempo após o meio dia este processo foi repetido para confirmar a repetitividade e confiança no controle da tensão por meio do distanciamento dos eletrodos.

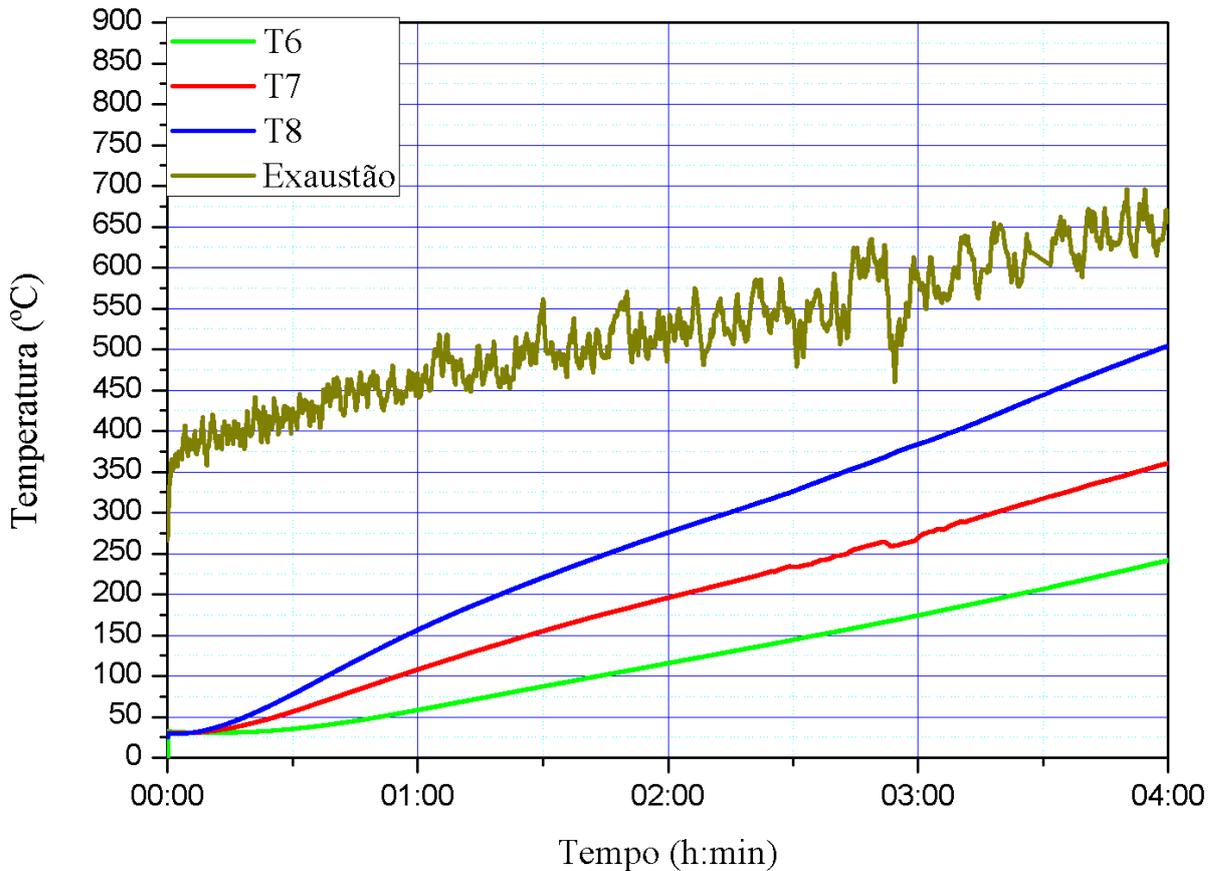


Figura 4.2: Comportamento das temperaturas aferidas na exaustão de gases e na parede interna do reator em três diferentes pontos, onde os termopares são apresentados no diagrama do reator na figura 3.1 como T9, T6, T7 e T8, respectivamente durante o processo de aquecimento.

Na figura 4.2 estão expressas as temperaturas das paredes no interior do reator e a temperatura dos gases de exaustão durante o processo de aquecimento, apresentando uma curva aproximadamente linear no tempo, como esperado para o processo de aquecimento. É possível notar o comportamento proporcional e uniformidade nos diferentes pontos da parede do reator

e um maior grau de ruído na temperatura dos gases na exaustão, o que é esperado devido ao fluxo inconstante dos gases.

Após o processo de pré-aquecimento realizou-se então o processo de gaseificação da glicerina propriamente dito. A figura 4.3 mostra o comportamento da tensão e corrente durante este período, o comprimento de arco foi mantido constante a 0,1m.

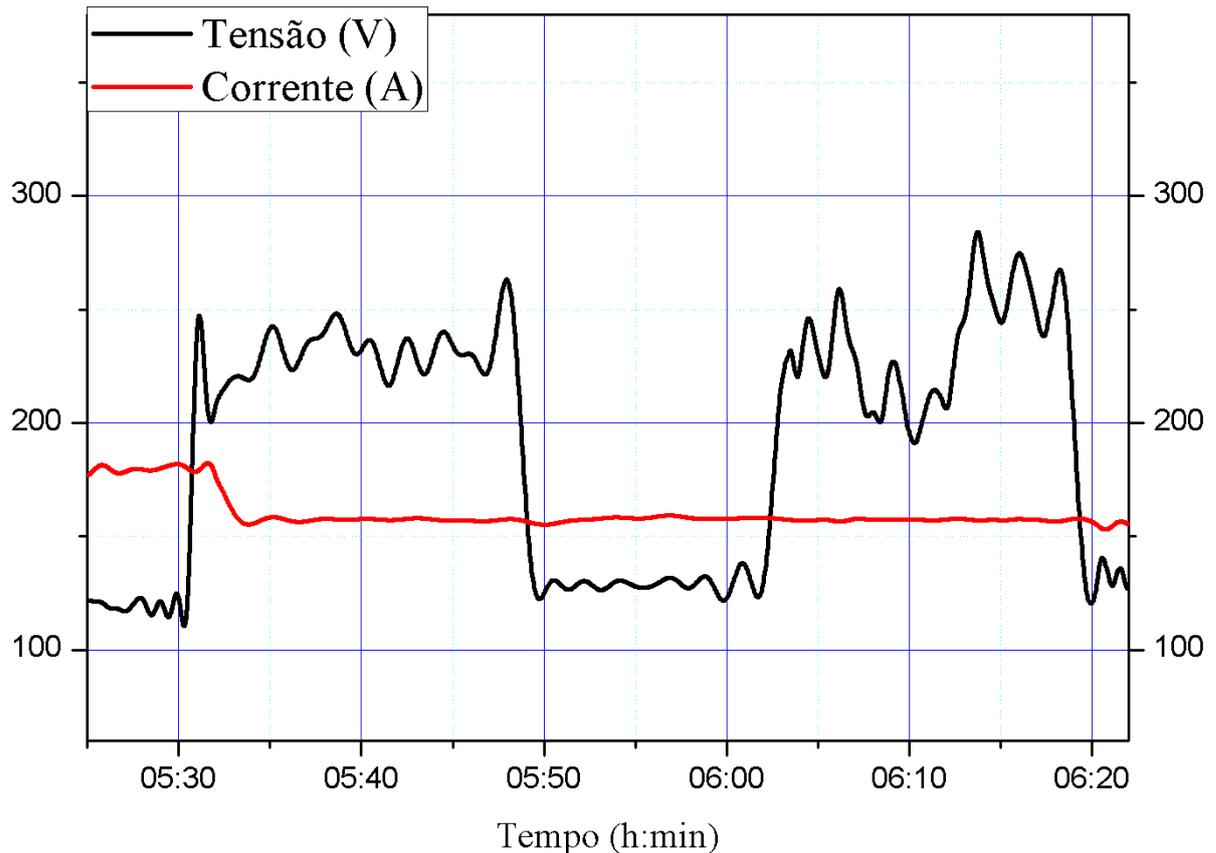


Figura 4.3: Comportamento da tensão e corrente durante o processo de gaseificação.

Conforme demarcado pelas bruscas variações na curva de tensão da figura 4.3, foram realizadas duas etapas de alimentação de glicerina bruta no reator, a primeira no período de 5h 30min às 5h 50min de experimento e a segunda iniciando disscorridas 6h 05min e encerrando no marco de 6h 20min. Sendo que logo no início da primeira alimentação a corrente foi reduzida de 180A para 160A por meio do controle da fonte. Já os aumentos abruptos nos valores de tensão podem ser interpretados como consequência da retirada de energia do arco elétrico causada pela dissociação da glicerina: para manter a corrente a fonte aumenta a tensão. Os ruídos nos valores de tensão, principalmente na segunda etapa de gaseificação podem ser

explicados por alguma perturbação do arco, decorrente da variação da taxa de alimentação ou da gaseificação irregular de glicerina no reator.

O comportamento das temperaturas no interior do reator e na saída de exaustão dos gases pode ser observado na figura 4.4:

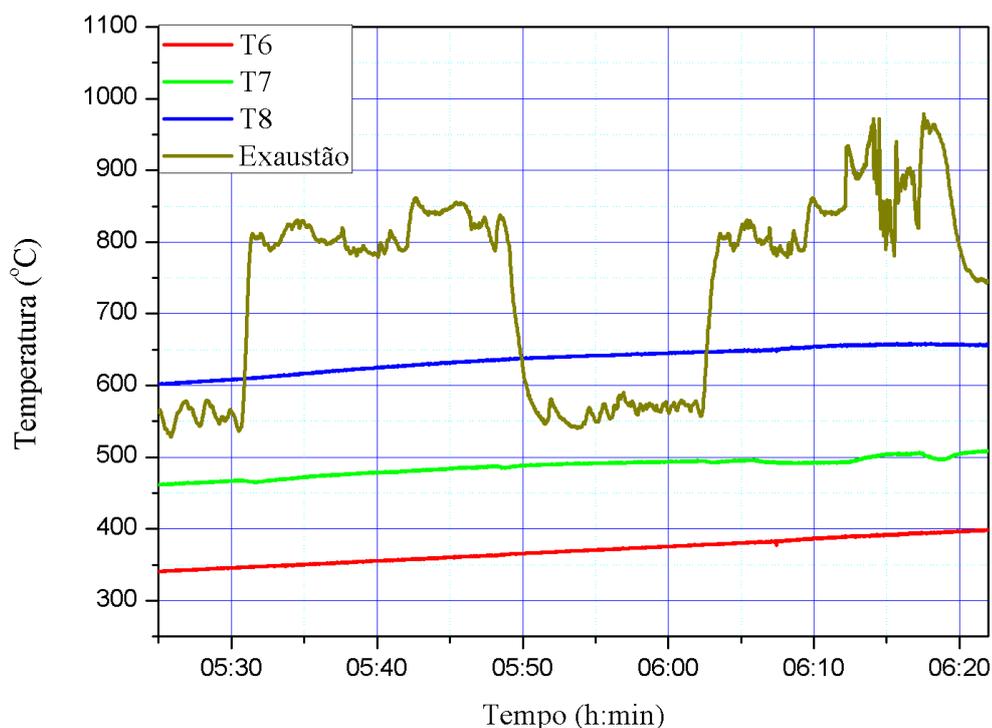
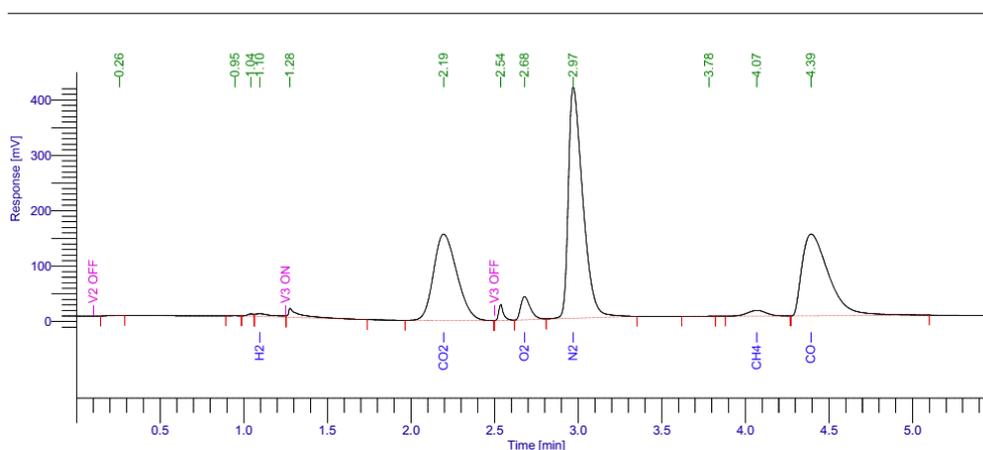


Figura 4.4: Comportamento das temperaturas aferidas na exaustão de gases e na parede interna do reator em três diferentes pontos, onde os termopares são apresentados no diagrama do reator na figura 3.1 como T9, T6, T7 e T8, respectivamente durante o processo de gaseificação.

Na figura 4.4 observa-se uma correspondência da curva de temperatura de exaustão com a curva de tensão da figura 4.3, onde ocorre um salto de valores abaixo de 600°C (873K) para valores acima de 800°C (1073K) às 5h 30min, retornando para valores próximos à 600°C (873K) às 5h 50min. às 6h 05min, a temperatura volta a subir na nova admissão de glicerina, porém, assim como houve grande instabilidade nos valores de tensão, observa-se também instabilidade na temperatura de exaustão. Relacionando estas variações na temperatura com as variações de tensão na figura 4.3 pode-se entender que houve aumento na densidade da atmosfera no interior do reator, ocasionando maior exaustão de gases e assim maior troca de calor por convecção entre o gases e o termopar na exaustão.

4.2 Análise do gás de síntese produzido

Como descrito no capítulo anterior, o processo de gaseificação da glicerina bruta foi realizado experimentalmente utilizando os parâmetros ótimos obtidos através dos resultados das simulações. O processo para essas condições ocorreu a uma temperatura próxima a 1000K (como aferida pelos termopares T6, T7, T8 e principalmente o termopar instalado na exaustão, T9), a uma taxa constante de alimentação de glicerina de 5g/s. O experimento durou seis horas, sendo a alimentação iniciada após cinco horas de aquecimento e mantida por uma hora. O gás produzido neste intervalo de tempo é coletado e enviado para a análise de composição química. A figura 4.5 é um exemplo de laudo de cromatografia gasosa realizada neste gás. Os demais laudos foram alocados no Apêndice.



ANÁLISE DE GASES

Amostra

Pico #	Nome do Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	BL	Porcentagem Molar
4	H2	1.096	35451.43	VV	36.1097
6	CO2	2.195	1512286.98	BB	11.0993
8	O2	2.679	169329.43	BV	2.4576
9	N2	2.970	2507911.63	VB	26.7455
11	CH4	4.069	80409.46	VB	2.4647
12	CO	4.393	1630269.54	BB	17.5808
			5935658.47		96.4576

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Figura 4.5: Exemplo de laudo de cromatografia gasosa resultante da análise do gás obtido no processo de gaseificação da glicerina bruta.

Com base nos dados obtidos pelos laudos de cromatografia, pode-se organizar uma tabela com os resultados, sendo assim possível uma normalização e então se realizou uma média, como pode ser visto na tabela 4.1:

Tabela 4.1: Resultados obtidos pela cromatografia dos gases produzidos durante a gaseificação de glicerina.

	Gás	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	Total
Laudo 1	Valor	36,1	11,1	2,4	26,7	2,5	17,6	96,4
	Normalizado	37,7	11,7	2,5	27,1	2,7	18,3	100
Laudo 2	Valor	20,1	3,6	4,1	26,7	1,5	29,4	85,4
	Normalizado	34,9	3,6	4	26,3	1,5	29,7	100
Laudo 3	Valor	36,2	11,2	2,4	26,3	2,4	17,6	96,1
	Normalizado	37,4	11,5	2,5	27,7	2,6	18,2	100
Laudo 4	Valor	19,8	3,6	4,0	26,2	1,5	29,6	84,7
	Normalizado	33,6	3,7	4,2	27,1	1,6	29,8	100
Laudo 5	Valor	18,1	3,5	4,0	26,2	1,5	29,8	83,1
	Normalizado	33	3,6	4,2	26,9	1,6	30,7	100
Média dos Valores		26,0	6,6	3,4	26,4	1,9	24,8	89,1
Média dos Valores Normalizados		35,3	6,8	3,5	27	2	25,3	100
Desvio padrão dos valores		±9,2	±4,2	±0,9	±0,3	±0,5	±6,6	
Desvio padrão dos valores normalizados		±2,1	±4,4	±0,9	±0,5	±0,5	±6,5	

Apesar de conseguir respeitar as principais condições do processo de gaseificação estabelecidas nas simulações (como temperatura próximas à 1000K e pressão atmosférica), foram notadas divergências importantes entre o resultado da cromatografia (média dos resultados normalizados da tabela 4.1) e o resultado da simulação para a composição dos gases produzidos. A principal discrepância observada foi a presença de N₂ na cromatografia, ausente na simulação.

Através de investigações a respeito do motivo de tal divergência, notou-se que os resultados experimentais acusavam teor de nitrogênio próximo a 25%, sendo que o elemento N

não se encontra na composição da glicerina. Concluiu-se, portanto, que houve contaminação da reação por ar oriundo da vazão de ar comprimido para proteção do visor transparente de borossilicato.

Para adaptar esta nova condição às simulações, foram acrescentadas frações de gases que compõe a atmosfera proporcionais ao excesso de nitrogênio encontrado na cromatografia. Assim obteve-se por simulação um novo gráfico de composição versus temperatura, apresentado na figura 4.6, resultante da gaseificação da glicerina bruta utilizando ar como agente oxidante.

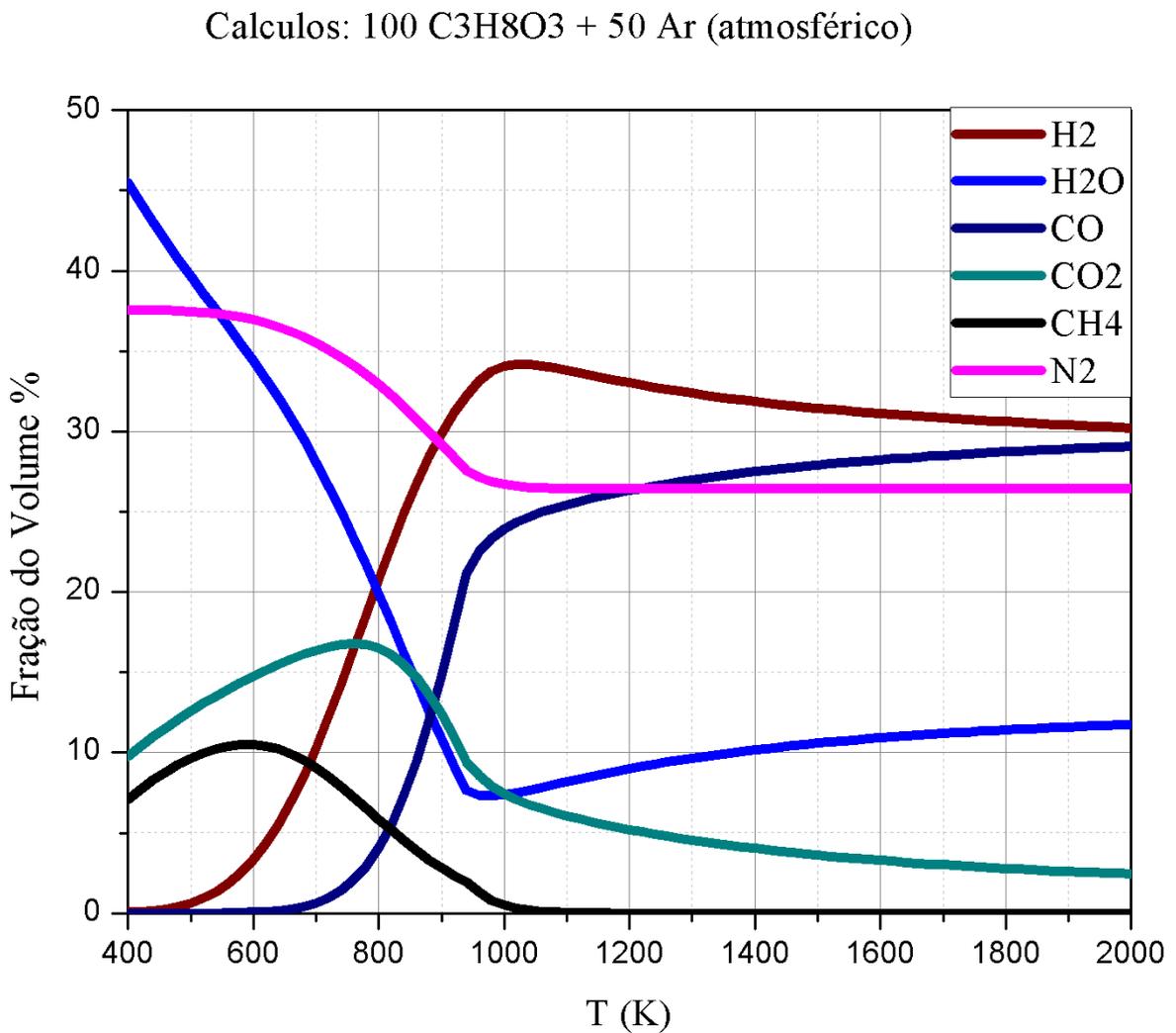


Figura 4.6: Composição química em equilíbrio do gás resultante da gaseificação da glicerina bruta com utilizando ar como agente oxidante.

Outra discrepância se refere à ausência de H₂O nos resultados de cromatografia, conflitando com os resultados das simulações (curva azul na figura 4.6). Esta discrepância

reside no fato de o sistema de amostragem de gases, como descrito no capítulo anterior, promover a refrigeração e secagem do gás produzido no reator, a fim de retirar impurezas sólidas, líquidas e umidade, que possam danificar os equipamentos de análise do gás. Sendo assim, a comparação dos resultados experimentais com a simulação só pode ser realizada após a devida subtração da fração de H_2O dos resultados da simulação e a posterior correção proporcional dos demais valores. Através deste procedimento, pode-se comparar os resultados apresentados na tabela 4.1 diretamente com a simulação, como mostra a figura 4.7.

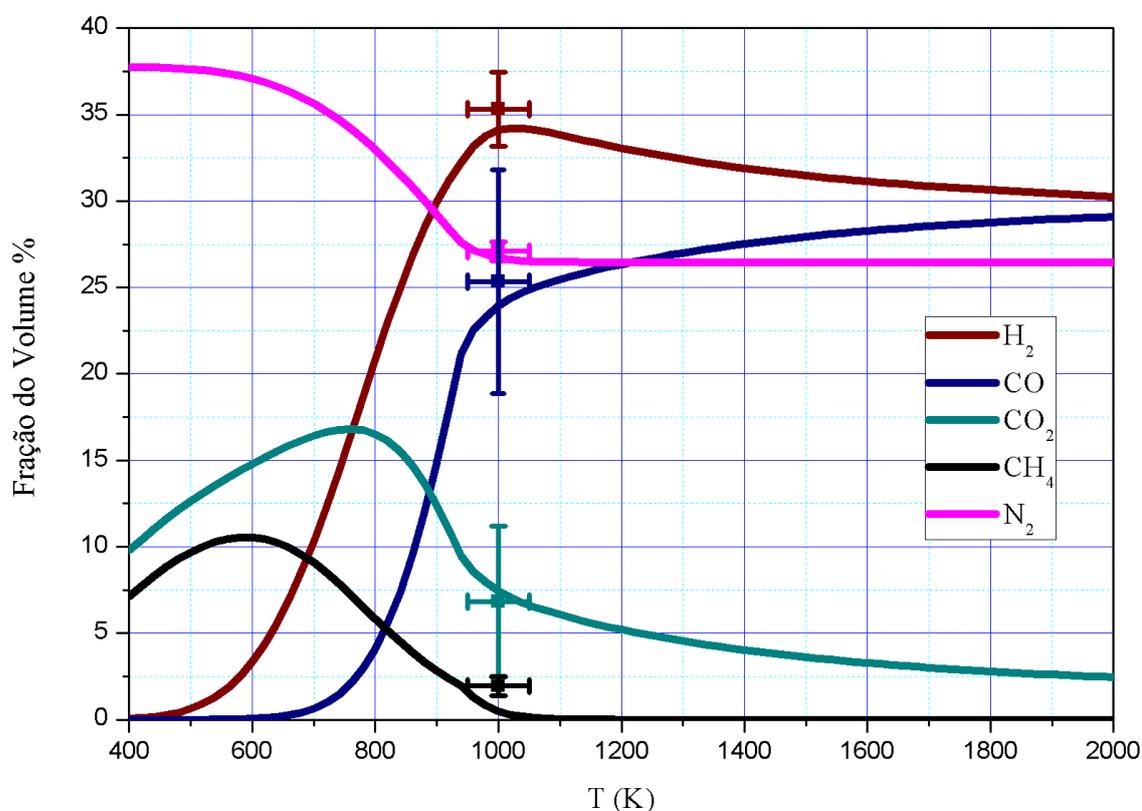


Figura 4.7: Comparativo entre a normalização da concentração química de equilíbrio do gás de síntese obtido em simulação com os pontos médios de concentrações obtidos pela cromatografia de diferentes amostras de gás de síntese obtidas durante o experimento.

Na figura 4.7 os pontos com as devidas barras de erro representam a média dos valores encontrados nas cromatografias realizadas no gás produzido na gaseificação da glicerina bruta. Pode-se observar que, embora os dados experimentais tenham apresentado desvios padrões relativamente altos (cerca de 6%), houve uma boa concordância destes valores com os da simulação, mostrando desvios relativos menores que 2,5% para o caso do H_2 produzido e 3% para o CO .

Apresenta-se na figura 4.8 a composição do gás medida através do espectrômetro de massa, embora o comportamento das curvas de concentrações corrobore com o esperado para o processo como o estimado pela simulação, os valores apresentados não possuem confiabilidade para uma análise quantitativa devido a dificuldades no processo de calibração do equipamento. A análise quantitativa da composição química dos gases produzidos foi obtida por cromatografia por possuir maior confiabilidade. As cromatografias obtidas estão anexadas ao final deste trabalho.

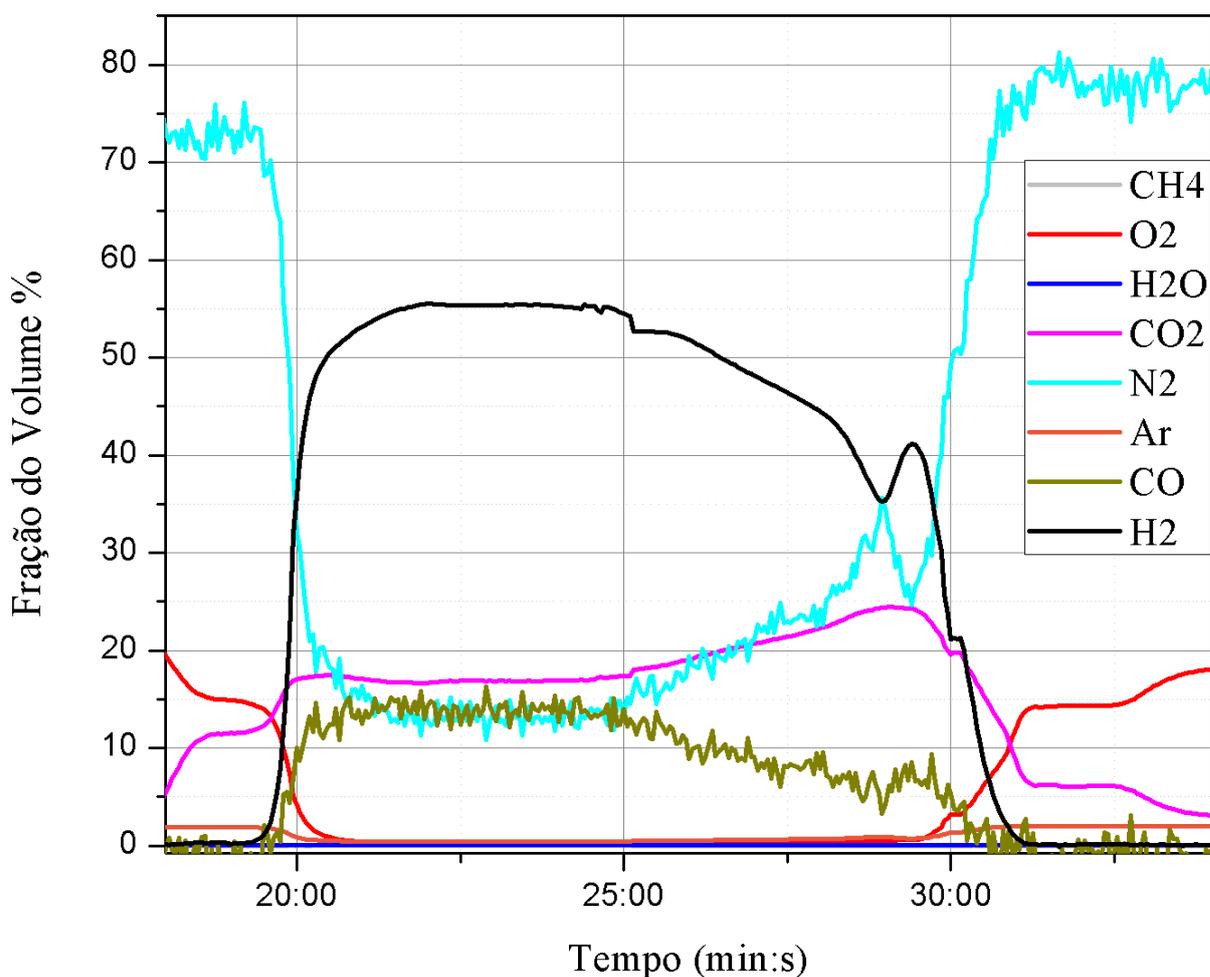


Figura 4.8: Espectrometria de massa em curto intervalo de tempo apresentando as variações correspondentes a composição do gás de exaustão do reator durante o processo de gaseificação da glicerina bruta.

Na figura 4.8 observa-se a mudança nas curvas de concentrações dos gases, onde inicialmente ocorre a leitura da composição atmosférica e no tempo próximo a 20min é iniciada a análise dos gases na saída do sistema de condicionamento de gases logo após ser iniciada o processo de gaseificação da glicerina. Neste momento observa-se o decréscimo nas curvas de oxigênio, nitrogênio e discretamente do argônio, principais constituintes da atmosfera terrestre.

Em contrapartida destacam-se o aumento de concentração nas curvas de hidrogênio e monóxido de carbono, acompanhados também pela curva de dióxido de carbono.

4.3 Comparação dos resultados obtidos com a literatura

Para calcular a eficiência de conversão de gás de síntese (H_{ef} (%)), utilizou-se aqui a seguinte equação (4.1) a qual também é utilizada por TAMOŠIŪNAS et al. (2015).

$$H_{ef} (\%) = \frac{(H_2) \times PCI_{(H_2)} + (CO) \times PCI_{(CO)}}{P_{plasma} + C_3H_8O_3, \text{injetado} \times PCI_{C_3H_8O_3}} \times 100\% \quad (4.1)$$

Onde H_{ef} é a eficiência de conversão de energia (%), (H_2) é o fluxo mássico de gás hidrogênio (kg/s), (CO) é o fluxo mássico de monóxido de carbono, $PCI_{(H_2)}$ é o poder calorífico inferior do gás hidrogênio, $PCI_{(CO)}$ é o poder calorífico inferior do monóxido de carbono (kJ/kg), P_{plasma} é a potência utilizada no plasma (W), $C_3H_8O_3, \text{injetado}$ é a vazão mássica de glicerina injetada no reator (kg/s) e $PCI_{C_3H_8O_3}$ é o poder calorífico inferior da glicerina (kJ/kg)

A tabela 4.2 compara os parâmetros do processo de gaseificação obtidos no presente trabalho com outros métodos de gaseificação a plasma levantados na literatura.

Tabela 4.2: Comparativo entre diversas técnicas de gaseificação de glicerina* à plasma.

Tipo de descarga	Potência (kW)	H₂ (vol%)	CO (vol%)	H₂/CO	H_{ef} (%)	Referência
Microondas	1,6	~35	~32	1,1	52	Yoon et al. (2013)
Pulso corrente contínua	0,02	54	39,7	1,36	52,8	Zhu et al. (2009)
Arco corrente contínua	56	47	25,2	1,86	52	Tamošiūnas et al. (2015)
Arco corrente contínua	~33	~34	~24	1,42	~36%	Este trabalho

*É importante ressaltar que os dados obtidos pelos demais trabalhos é a partir da utilização de glicerina pura, quando este trabalho utilizou glicerina bruta para obtenção desses resultados.

**A eficiência do experimento mostrou-se baixa devido à falta de parâmetros iniciais para operação, acusando a necessidade de aprimoramento do processo.

***Valores aproximados devido à média obtida dos resultados durante o experimento

Em relação aos trabalhos investigados para a comparação na tabela 4.2, nota-se que a alimentação de glicerina em cada processo apresenta variação, sendo aproximadamente 0,003g/s no trabalho de Yoon et al. (2013), 4g/s no trabalho de TAMOŠIŪNAS et al. (2015) e 5g/s neste trabalho, assim como a potência aplicada no plasma, de 1,6kW, 56kW e 33kW respectivamente. Evidenciando que, embora os demais parâmetros variem, a H_{ef} é um parâmetro relevante que permite distinguir estes processos distintos.

Embora a H_{ef} obtida neste trabalho não esteja próxima aos valores obtidos nos trabalhos referenciados, os resultados são promissores, onde, pode-se vislumbrar melhores parâmetros em relação a razão de H_2/CO , a depender da aplicação pretendida, ficando abaixo apenas do trabalho de TAMOŠIŪNAS et al. (2015), sendo que, devido ao uso de vapor d'água é evidente o ganho de H_2 no processo. Outra condição importante deste referido trabalho é o calor (energia) despendido na geração de vapor superaquecido, uma vez que esse gasto energético não entra no cálculo de H_{ef} , mas representa uma grande parcela da energia despendida no processo. Além disso, o fluxo de ar constante no reator através da janela na flange 9 e o alto teor de água presente na glicerina bruta utilizada como insumo em lugar da glicerina pura utilizada nos demais trabalhos ocasionam também uma redução esperada na eficiência do processo, quando comparados aos outros trabalhos, mas que não desabonam em nada os resultados obtidos neste trabalho.

5 Conclusões

Neste trabalho, o uso de plasma térmico gerado de uma descarga de arco transferido para reformar glicerina bruta em gás de síntese foi investigado em ambiente de pirólise e utilizando ar como oxidante. Utilizando o código termodinâmico multifuncional TERRA (2005) com o algoritmo baseado na maximização da entropia total foram realizadas simulações, visando uma estimativa da composição química e das propriedades físicas do sistema termodinâmico isolado e de equilíbrio (temperatura, pressão, entalpia e poder calorífico).

Os resultados mostram que a gaseificação da glicerina bruta via plasma térmico é um processo favorável para produção de gás de síntese ($H_2 + CO$) a temperaturas próximas de 1000K. Buscou-se minimizar a entrada de oxidantes, tendo como parâmetros de controle do processo, a tensão e a corrente da fonte (potência média de 33kW), a temperatura de reação (em torno de 1000K) e a taxa de alimentação de glicerina bruta (5g/s).

Os resultados da análise dos gases produzidos estão em concordância com as simulações, mostrando desvios relativos menores que 3% para o H_2 e CO , embora os resultados experimentais tenham apresentado valores de desvio padrão de, cerca de 6%.

Uma análise comparativa com trabalhos semelhantes levantados na literatura mostra que o processo de gaseificação realizado no presente trabalho apresenta resultados promissores considerando principalmente os custos na produção de agentes oxidantes mais efetivos como o vapor superaquecido de água e oxigênio e também a composição química do insumo utilizado.

Basicamente, a tecnologia de plasma usada para reforma de resíduos em energia ou produto não se limita a apenas um tipo de resíduo, apresentando também melhor desempenho ambiental das tecnologias baseadas em plasma em relação às tecnologias convencionais de tratamento de resíduos, o que torna o plasma uma alternativa mais limpa para conversão de resíduos em gases combustíveis e energia. Portanto, são necessárias investigações mais detalhadas sobre a otimização de gaseificação do glicerol visando a produção de gás de síntese, incluindo principalmente os estudos dos efeitos da variação de potência da tocha de plasma e da relação de taxa de alimentação agente oxidante/glicerina.

6 Sugestões de atividades para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, bem como a percepção de necessidades que complementarão o estudo realizado, propõe-se a realização dos seguintes trabalhos futuros:

1. Implementação do sistema de medidor de fluxo na exaustão, que permitirá realizar um balanço de massa com uma precisão adequada para o processo.
2. Calibração do espectrômetro de massa, para obtenção de resultados que permitam a determinação dos parâmetros que melhor realizam a gaseificação, buscando até mesmo a pirólise da glicerina.
3. Melhoria no sistema de alimentação e sistema de entrada da glicerina, objetivando a melhor interação possível entre a mesma e o arco elétrico.
4. Avaliação do efeito da variação da potência da tocha de plasma e da relação de vazão agente oxidante/glicerina visando otimizar a razão de teor H_2/CO .
5. Aplicação de demais tipos tochas de plasma, como tochas de arco não transferido, tochas a vapor d'água e de outros oxidantes, para verificação da alteração dos gases obtidos, para a definição do meio com maior seletividade de espécies, meio de maior economia energética, etc.
6. Busca por materiais que, conciliados com a glicerina possam ser gaseificados, agregando valor ao processo ao usar mais matérias primas e possibilitar o tratamento de mais resíduos, como lixo orgânico, resíduos industriais, cinzas com considerável teor de carbono, etc.
7. Emprego de um modelo cinético para avaliação em tempo real da variação da composição química do gás produzido em função dos parâmetros operacionais do processo

Referências

- ABROMOVAY, R., **Biocombustíveis: A energia da controvérsia**. São Paulo, SENAC, 2009. Acessado em: agosto de 2016.
- AGENCIA NACIONAL DE PETÓLEO, GÁS NATURAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>> Acesso em: 11 de agosto de 2016.
- AGENCIA NACIONAL DE PETÓLEO, GÁS NATURAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, **Regulamento Técnico ANP nº 4/2012**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=72412>> Acesso em 05 de agosto de 2016.
- AGENCIA NACIONAL DE PETÓLEO, GÁS NATURAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, **Resolução ANP Nº 7, de 22 de fevereiro de 2016 (DOU 23/02/2016)**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2016/fevereiro/ranp%207%20-%202016.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=5637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2016/fevereiro/ranp%207%20-%202016.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=5637)>. Acesso em: 15 de agosto de 2016.
- ALMEIDA, P. M. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma líquida de glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal da Bahia, 2011.
- APOLINARIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P., **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 2, n. 1, 2012.
- ARENA, U.; **Process and technological aspects of municipal solid waste gasification**. A review. Waste Manag. **32**, 625-639, (2012).
- ARNI, S.A.; BOSIO, B.; ARATO, E. **Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications**. [S.l.]: Renewable Energy, v.35, 2010.
- B.H.U.G., **Biodiesel Handling and Use Guidelines, Energy Efficiency and National Renewable Energy Laboratory**, second edition, [S.l.]: U.S. Department of Energy, September, 2008.
- BAUMLIN, S.; BROUST, F.; BAZER-BACHI, F.; BOURDEAUX, T.; HERBINET, O.; NDIAYE, F. T.; FERRER, M.; LÉDÉ, J. **Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis**. [S.l.]: International Journal of Hydrogen Energy, v.31, 2006.
- BIODISELBR (2013). **Glicerina – sub-produto do biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>>. Acesso em 25 de Agosto de 2016.
- CAMPOS, A. F. **A reestrutura da indústria de petróleo Sul America nos anos 90**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Área de Concentração Ciências em Planejamento Energético, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

CHAUDHARI, S. T.; BAKHSHI, N.N. **Steam gasification of chars and bio-oil**. Report to Bioenergy Development Program Renewable Energy Branch, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, Canada, 2002.

CHAUDHARI, S. T.; BEJ, S. K.; BAKHSHI, N.N.; DALAI A. K. **Steam gasification of Biomass-Derived Char for the Production of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas**. *Energy & Fuels* v.15, 2001.

CLAUDE, S.; HEMING, M.; HILL, K. **Commercialisation of Glycerol**. CTVO-NET: Chemical-Technical utilization of vegetable oils. Final Conference. Bonn, Alemanha, 2000.

CORONADO C. J. R., **Análise termo econômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. Tese de Doutorado – UNESP. Guratinguetá – São Paulo, 2010.

DUFOUR, A.; GIRODS, P.; MASSON, E.; ROGAUME, Y.; ZOULALIAN, A. **Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, 2009.

FABRY, F.; REHMET, C.; ROHANI, V.; FULCHERI, L.; **Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review**, *Waste and Biomass Valorization* (DOI: 10.1007/s12649-013-9201-7), In press, (2013).

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; DÍEZ, M.A.; PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.A. **Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.84, 2009.

FREEDMAN B.; PRYDE E. H.; MOUNTS T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils**, *Journal of American Oil Chemists. Society* (JAOCS), v. 61, n.10, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTRFIELD, R.O; PRYDE, E.H. **Transterification Kinetics of Soybean Oil**. *Journal the American Oil Chemists' Society*, v.63, 1986.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel Energia do Futuro**. 1. ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006.

GOROKHOVSKI, M.; KARPENKO E. I.; LOCKWOOD F. C.; MESSERLE, V. E.; TRUSOV, B. G.; USTIMENKO A. B. **Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory**. *Journal of the Energy Institute*, vol. 78, 2005.

HIGMAN, C.; Van der Burgt, M., **Gasification**. [S.l.]Elsevier, 2003.

IKENAGA, T, H; N.; MIYAKE T.; SUZUKI T. **Production of hydrogen by steam reforming of glycerine on Ruthenium catalyst**. *Energy & Fuels*, v.19, 2005.

LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia**. 2009. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2009.

MATURANA, A.Y. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. Ph.D. Tese da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**, Química Nova, São Paulo, v.32, n.3, 2009.

NOGUEIRA, L.; LORA, E. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. Interciência, São Paulo, 2003.

PARENTE, E. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PARKHOMENKO V.D., SOROKA P.I., KRASNOKUTSKII Yu. I. **Plasma chemical technology in Low temperature plasma**, vol 4. Novosibirsk, Nauka, 1991, p392 (in Russian)

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Chemical Engineers' Handbook**, 7th ed, 2001.

PESSOA, R. S.; **Investigações em plasmas gerados em descarga de catodo oco plano**. Dissertação de mestrado apresentado ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica para obtenção do título de Mestre em Ciências. (2005)

QUÍSPE. C.A.G., CORONADO C.J.R., CARVALHO Jr. A.J., **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion**. Renewable and Sustainable Reviews 475-493, 2003.

REED, T. B.; DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. The Biomass Energy Foundation Press, 1988.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2006.

SANTOS, A. F. **Novas perspectivas da glicerina-Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano**. Disponível em: <http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=879> Acessado em: dezembro de 2015.

SANTOS, M. L. de S., **Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operation**, Marcel Dekker, Inc. 2004

SONNTAG, N. O. V. **Structure and composition of fats and oils**. In: Swern D, editor. Bailey's Industrial Oils and Fat Products, 4th edition. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc. 1–98, 1979.

TAMOŠIŪNAS, A., et al., **A cleaner production of synthesis gas from glycerol using thermal water steam plasma**, Journal of Cleaner Production 2015.

TORRES, B. B. BRASIL/SÃO PAULO **Escola de verão em química verde**. São Paulo: Eups, 2006.

VASCONCELOS Y., **Glicerina**, 2012. Revista Fapesp Disponível em < <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>>. Acesso em 12 de Agosto de 2016.

WRIGHT, H.J; SEGUR, J.B, CLARCK, H.V.; et al., **A report on Ester Interchange**. Oil and Soap. v.21, 2003.

YOON, S.J., YUN, Y.M., SEO, M.W., KIM, Y.K., RA, H.W., LEE, J.G. **Hydrogen and syngas production from glycerol through microwave plasma gasification**. Int. J. Hydrogen Energy, 2013.

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P.; **Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass**. Energy Convers, and Manag. **51**, 969-982, (2010).

ZHOU, X., HOANG, T., LOBBAN, L.L., MALLINSON, R.G. **Plasma reforming of glycerol for synthesis gas production**. Chem, 2009.

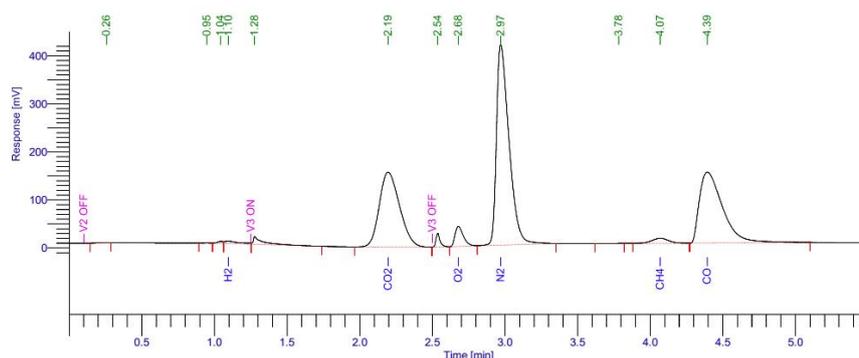
Apêndice – Cromatografias realizadas

As análises cromatográficas 1,2,3 e 4 que estão apresentadas em sequência foram realizadas nos gases captados pelo sistema de condicionamento de gases na exaustão do reator após o processo de gaseificação de glicerina bruta de acordo com os parâmetros de operação apresentados no capítulo 4.1.

Page 1 of 2

Software Version : 6.3.2.0646 Date : 5/30/2016 12:35:17 PM
 Sample Name : Data Acquisition Time : 5/30/2016 12:07:05 PM
 Instrument Name : FID_TCD Channel : B
 Rack/Vial : 0/0 Operator : manager
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 1

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas2_E02.rst
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas2_E02.seq
 Sample Notes:
 Method for Syngas attenuation -3 Range=3 BF=4



ANÁLISE DE GASES

Amostra

Pico #	Nome do Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	BL	Porcentagem Molar
4	H2	1.096	35451.43	VV	36.1097
6	CO2	2.195	1512286.98	BB	11.0993
8	O2	2.679	169329.43	BV	2.4576
9	N2	2.970	2507911.63	VB	26.7455
11	CH4	4.069	80409.46	VB	2.4647
12	CO	4.393	1630269.54	BB	17.5808
			5935658.47		96.4576

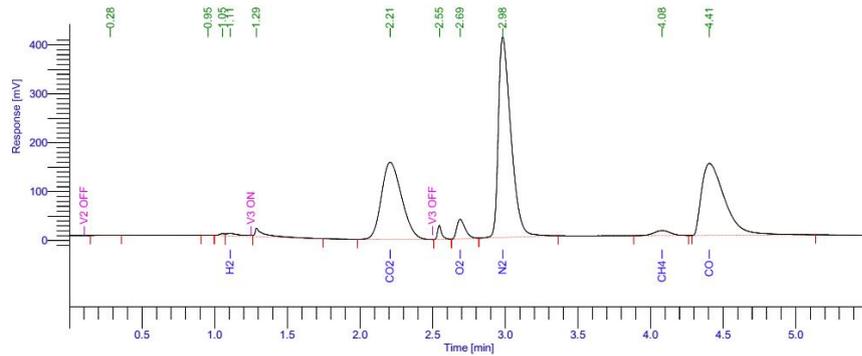
Missing Component Report
 Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Figura A.1: Laudo de Cromatografia 1 realizada no gás produzido durante a gaseificação da glicerina bruta.

Software Version : 6.3.2.0646 Date : 5/30/2016 12:37:00 PM
 Sample Name : Data Acquisition Time : 5/30/2016 12:23:53 PM
 Instrument Name : FID_TCD Channel : B
 Rack/Vial : 0/0 Operator : manager
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 1

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas2_E03.rst
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas2_E03.seq
 Sample Notes:
 Method for Syngas attenuation -3 Range=3 BF=4



ANÁLISE DE GASES

Amostra

Pico #	Nome do Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	BL	Porcentagem Molar
4	H2	1.106	35526.90	VV	36.1867
6	CO2	2.207	1531474.02	BB	11.2427
8	O2	2.689	162633.09	BV	2.3697
9	N2	2.982	2467308.95	VB	26.3077
10	CH4	4.080	79487.88	BB	2.4534
11	CO	4.406	1629332.12	BB	17.5720
			5905762.97		96.1322

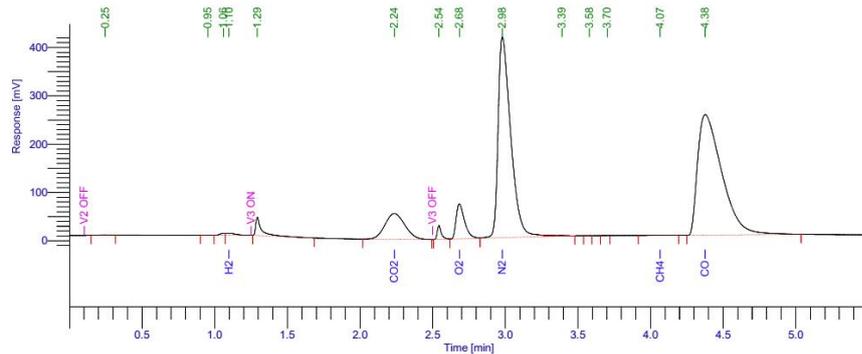
Missing Component Report
 Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Figura A.2: Laudo de Cromatografia 1 realizada no gás produzido durante a gaseificação da glicerina bruta.

Software Version : 6.3.2.0646 Date : 5/30/2016 5:09:32 PM
 Sample Name : Data Acquisition Time : 5/30/2016 4:16:22 PM
 Instrument Name : FID_TCD Channel : B
 Rack/Vial : 0/0 Operator : manager
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 1

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas3_E01.rst
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas3_E01.seq
 Sample Notes:
 Method for Syngas attenuation -3 Range=3 BF=4



ANÁLISE DE GASES

Amostra

Pico #	Nome do Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	BL	Porcentagem Molar
4	H2	1.098	19738.35	VB	20.0793
6	CO2	2.236	512894.14	BB	3.6322
8	O2	2.684	295920.15	VV	4.1194
9	N2	2.980	2504794.26	VE	26.7119
13	CH4	4.068	5328.74	BB	1.5468
14	CO	4.377	2881667.20	BB	29.3514
			6220342.84		85.4410

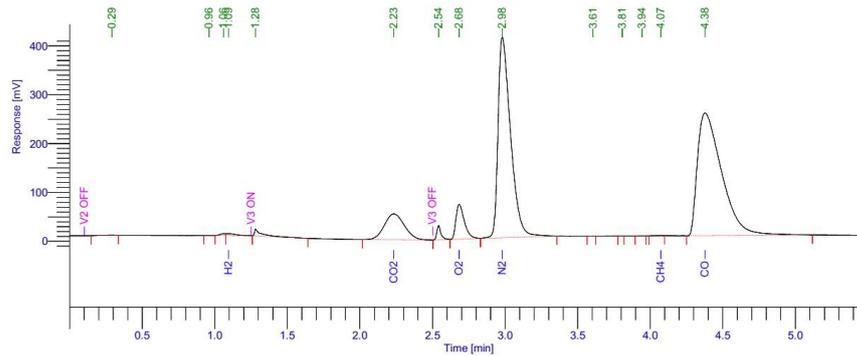
Missing Component Report
 Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Figura A.3: Laudo de Cromatografia 1 realizada no gás produzido durante a gaseificação da glicerina bruta.

Software Version : 6.3.2.0646 Date : 5/30/2016 5:10:15 PM
 Sample Name : Data Acquisition Time : 5/30/2016 4:24:07 PM
 Instrument Name : FID_TCD Channel : B
 Rack/Vial : 0/0 Operator : manager
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 1

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas3_E02.rst
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas3_E02.seq
 Sample Notes:
 Method for Syngas attenuation -3 Range=3 BF=4



ANÁLISE DE GASES

Amostra

Pico #	Nome do Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	BL	Porcentagem Molar
4	H2	1.095	19500.48	VB	19.8366
6	CO2	2.233	508955.54	BB	3.6028
8	O2	2.683	289292.23	VV	4.0324
9	N2	2.980	2459738.04	VB	26.2261
13	CH4	4.072	481.63	BB	1.4876
14	CO	4.377	2910631.29	BB	29.6238
			6188599.20		84.8093

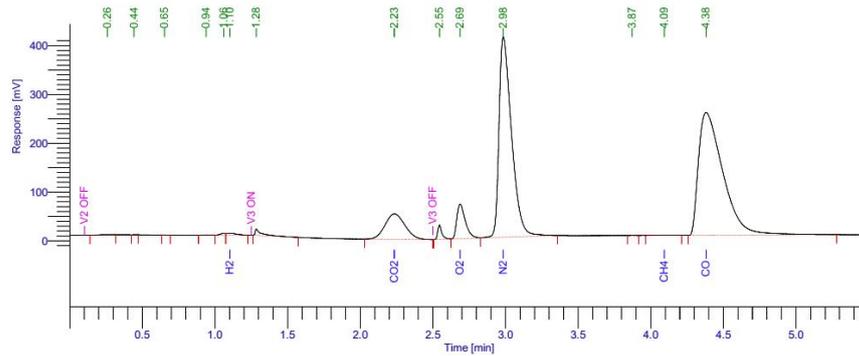
Missing Component Report
 Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Figura A.4: Laudo de Cromatografia 1 realizada no gás produzido durante a gaseificação da glicerina bruta.

Software Version : 6.3.2.0646	Date : 5/30/2016 5:10:43 PM
Sample Name :	Data Acquisition Time : 5/30/2016 4:31:07 PM
Instrument Name : FID_TCD	Channel : B
Rack/Vial : 0/0	Operator : manager
Sample Amount : 1.000000	Dilution Factor : 1.000000
Cycle : 1	

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas3_E03.rst
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\2016_05_30_PlasmaSyngas3_E03.seq
Sample Notes:
Method for Syngas attenuation -3 Range=3 BF=4



ANÁLISE DE GASES

Amostra

Pico #	Nome do Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	BL	Porcentagem Molar
6	H2	1.103	17752.48	VB	18.0533
8	CO2	2.235	497941.23	BB	3.5205
10	O2	2.687	289546.66	VV	4.0357
11	N2	2.984	2456505.64	VB	26.1913
13	CH4	4.093	4519.42	VB	1.5369
14	CO	4.381	2930662.66	BB	29.8122
			6196928.09		83.1500

Missing Component Report
Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Figura A.5: Laudo de Cromatografia 1 realizada no gás produzido durante a gaseificação da glicerina bruta.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 22 de fevereiro de 2017	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-009/2017	4. N° DE PÁGINAS 64
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Gaseificação de Glicerina via Plasma Térmico			
6. AUTOR(ES): Quirion de Oliveira Spelta Follador			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Palavra-chave sugerida. 2. Palavra-chave sugerida. 3. Palavra-chave sugerida.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Glicerina; Gaseificação; Processamento de materiais a plasma; Pirólise; Plasma (Física); Física.			
10. APRESENTAÇÃO: ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Nome do Programa. Área de Nome da Área. Orientador: Prof. Dr. Nome Completo_ Defesa em 23/01/2017. Publicada em 2017.			
11. RESUMO: A glicerina bruta demetilada é produzida em larga escala pela indústria de biocombustíveis e se apresenta como uma matéria-prima potencial para a produção de diversos subprodutos de valor agregado mais elevado. Este trabalho tem como objetivo investigar sobre a capacidade de produção, via gaseificação a plasma, de gás de síntese a partir deste insumo. A base de dados para a obtenção dos parâmetros do processo de gaseificação favoráveis à produção de gás de síntese foi estimada através da simulação em condições de pirólise e posteriormente utilizando ar como agente oxidante. O sistema de gaseificação é constituído basicamente por um reator de plasma térmico gerado em arco transferido por um eletrodo de grafite, um sistema de alimentação de insumos líquidos calibrado para uma vazão de 5 g/s de glicerina bruta e um sistema de alimentação de potência elétrica em corrente contínua ajustado para operar o arco em 33 kW. Nestas condições obteve-se um gás com composição de 34% de H ₂ , 24% de CO e uma eficiência de conversão de aproximadamente 36% a uma temperatura média de trabalho entre 800~850°C (1073~1123K). Os resultados corroboram com os resultados teóricos obtidos e confirmam o potencial do processo de gaseificação da glicerina bruta por plasma para obtenção de gás de síntese.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			