

GERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS DE AVIAÇÃO A PARTIR DA GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis – ISI/ER




ProQR

COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS
SEM IMPACTOS CLIMÁTICOS

AGRADECIMENTOS

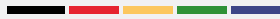
A equipe do ProQR agradece o valioso apoio dos especialistas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Fábio Vinhado e Pietro Sampaio Mendes na concepção deste trabalho.



Todas as indicações, dados e resultados deste estudo foram compilados e cuidadosamente revisados pelos(as) autores(as). Apesar disso, podem ocorrer erros com relação ao conteúdo. Dessa forma, nem a GIZ nem os(as) autores(as) podem ser responsabilizados(os) por qualquer reivindicação, perda ou prejuízo, direto ou indireto, resultante do uso ou da confiança depositada sobre as informações contidas neste estudo que sejam, direta ou indiretamente, resultante dos erros, imprecisões ou omissões de informações.

As ideias e opiniões expressas nesta publicação são dos(as) autores(as) e não refletem necessariamente a posição do Ministério do Meio Ambiente, Proteção da Natureza e Segurança Nuclear (BMU), ou da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH.

A duplicação ou reprodução do todo ou de partes do estudo (incluindo a transferência de dados para sistemas de armazenamento de mídia) e distribuição para fins não comerciais são permitidas, desde que a GIZ seja citada como fonte da informação. Para outros usos comerciais, incluindo duplicação, reprodução ou distribuição do todo ou de partes desta publicação, é preciso de autorização escrita da GIZ.

**Publicado por**

ProQR – Combustíveis Alternativos sem Impactos Climáticos
Cooperação Técnica Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável

Autora

Fabiola Correia de Carvalho
Juan Alberto Chavez Ruiz

Revisão técnica

Torsten Schwab (GIZ), Marcos de Oliveira Costa (GIZ)

Revisão de texto

Ana Terra Mejia Munhoz

Projeto gráfico e diagramação

Barbara Miranda

Direção do ProQR

Eduardo Soriano Lousada (MCTIC)
Torsten Schwab (GIZ)

Execução do ProQR

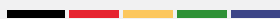
MCTIC

Rafael Silva Menezes
Leonardo Jordão da Silva
Gustavo de Lima Ramos

GIZ

Marcos de Oliveira Costa
Viola Rebekka Kammertöns
Bianca Lemos Lessa
Heloísa Helena Bredemann

Julho 2019

**Contatos**

Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
Coordenação-Geral de Estratégias e Negócios
Departamento de Tecnologias Estruturantes
Secretaria de Empreendedorismo e Inovação
Esplanada dos Ministérios - Bloco E – Sala 346 70.067-900,
Brasília-DF, Brasil
+55 61 2033-7817

Deutsche Gesellschaft für Internationale
Zusammenarbeit (GIZ) GmbH
SCN Quadra 1 Bloco C Sala 1401 - 14º andar
Ed. Brasília Trade Center
70711-902 Brasília-DF, Brasil
+55 61 2101-2170

Este estudo foi elaborado no âmbito do Projeto Combustíveis Alternativos sem Impactos Climáticos (ProQR), realizado por meio da Cooperação Técnica Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável, em parceria com o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) e por meio da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH. Este projeto é parte da Iniciativa Internacional para o Clima (IKI), apoiada pelo Ministério do Meio Ambiente, Proteção da Natureza e Segurança Nuclear (BMU), com base em decisão do Parlamento alemão.

O Projeto ProQR tem o objetivo de criar um modelo de referência internacional para combustíveis alternativos sem impactos ambientais, para transporte aéreo e setores sem potencial de eletromobilidade.

Sumário

1 Introdução	7
2 Aspectos Teóricos	9
2.1 Combustíveis Alternativos	9
2.2 Querosene de Aviação	9
2.2.1 Querosene de Aviação Convencional	9
2.2.2 Querosene de Aviação Sintético	10
2.3. Biodiesel	12
2.3.1 Processo de Obtenção de Biodiesel	13
2.3.1.1. Reação de Esterificação	13
2.3.1.2 Reação de Transesterificação	14
2.4 Glicerina	15
2.4.1 Processos de Obtenção de Glicerina	16
2.4.1.1 Reação de Saponificação ou Hidrólise Alcalina	16
2.4.1.2 Reação de Transesterificação	17
2.4.2 Processos de Purificação	17
2.4.2.1 Método Convencional	17
2.4.2.2 Troca Iônica	18
2.4.2.3 Queima do Produto para o Aproveitamento de seu Poder Calorífico	18
2.4.3 Monetização do Excesso de Glicerina Produzida	18
2.5 Reforma da Glicerina para Produção de Gás de Síntese (H ₂ e CO)	19
2.5.1 Pirólise	20
2.5.1.1. Pirólise Convencional	20
2.5.1.2. Pirólise a Plasma	21
2.5.2 Reforma a Vapor	23
2.5.3 Oxidação Parcial	24
2.5.4 Reforma Autotérmica	25
2.6 Comparação entre as Técnicas Convencionais de Reforma da Glicerina	25
2.7 Recirculação Química para Reforma da Glicerina	29
2.8 Síntese por Fischer-Tropsch	32
2.8.1 Mecanismo de Carbeno	32
2.8.2 Mecanismo de Hidroxicarbeno	32
2.8.3 Mecanismo de Inserção do Monóxido de Carbono	33
3 Tecnologia Recomendada	34
4 Conclusão	35
5 Bibliografia	36

Lista de Figuras*

Figura 1: Etapa 1- Ácido graxo protonado por um ácido de Brønsted	13
Figura 2: Etapa 2 - Ataque nucleofílico do álcool à carbonila	13
Figura 3: Etapa 3 – Formação de um intermediário tetraédrico	13
Figura 4: Etapa 4 – Rearranjo com perda de uma molécula de água	13
Figura 5: Etapa 5 - Formação de uma molécula de éster	13
Figura 6: Reação de transesterificação	14
Figura 7: 1ª etapa da reação de transesterificação	14
Figura 8: 2ª etapa da reação de transesterificação	14
Figura 9: 3ª etapa da reação de transesterificação	15
Figura 10: Estrutura molecular do glicerol	15
Figura 11: Reação básica do processo de saponificação	16
Figura 12: Processo convencional de purificação da glicerina	17
Figura 13: Purificação da glicerina pelo processo por troca iônica	18
Figura 14: Distribuição do consumo de glicerol por setor /aplicação	19
Figura 15: Possíveis reações do processo de pirólise convencional da glicerina	21
Figura 16: Reator de plasma	22
Figura 17: Esquema para RRQ	26
Figura 18: Unidade de RRQ: (1) reator de ar, (2) reator de combustível, (3) e (4) ciclone para separação de partículas e (5) Loop Seal	26
Figura 19: (a) Esquema e (b) Registro fotográfico da unidade RRQ para combustíveis líquidos do LPG-ICB/CSIC	28
Figura 20: Esquema de um processo BTL	31
Figura 21: Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch	32
Figura 22: Mecanismo do carbeno	32

*As figuras são adaptadas das fontes bibliográficas

Figura 23: Mecanismo do hidroxicarbeno	33
Figura 24: Mecanismo de inserção de CO	33

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas do glicerol	16
--	----

1 Introdução

Levando em consideração que nossas atividades diárias como indivíduos, sociedade e indústria vêm provocando um aumento exponencial na demanda por energia devido ao uso de luz elétrica, celulares, notebooks, elevadores, combustíveis para transportes, energia para transformação de matérias-primas em produtos consumíveis, entre outros, fica evidente que com a atual matriz energética, altamente dependente de fontes não renováveis, como o petróleo, não será suficiente para suprir estas necessidades a longo prazo. Neste sentido, a referida matriz energética vem sendo colocada em questão com relação aos seguintes pontos:

- i. Diminuição e provável escassez de recursos energéticos não renováveis, o que tem provocado grandes variações de preço na sua comercialização, visto que a maior parte de nossa infraestrutura industrial depende deste tipo de energia, provocando até crises financeiras ao redor do mundo;
- ii. Aumento dos impactos ambientais, os quais são geralmente vinculados aos processos de exploração, extração, transformação, uso das fontes energéticas não renováveis e principalmente ao gerenciamento de seus produtos pós-combustão, como dióxido de carbono (CO_2), vapor d'água (H_2O_v) e compostos nitrogenados (NO_x). Esses compostos (gases que potencializam o efeito estufa) são diretamente relacionados com as mudanças climáticas observadas e vivenciadas em diferentes lugares de nosso planeta.

Nesse cenário, e considerando o investimento de capital para mudar a configuração industrial e principalmente a maneira como é produzida a energia demandada pela indústria e a sociedade, o processo de mudança tende a ocorrer de forma gradativa. Governos, investidores e empresas vêm trabalhando e incentivando o desenvolvimento de processos industriais que diminuam a dependência de fontes energéticas não renováveis e ampliem a eficiência da geração de energia a partir de fontes alternativas, sejam elas renováveis ou do reúso de resíduos gerados ao usar as fontes energéticas convencionais e não convencionais, de onde são obtidos os combustíveis alternativos denominadas de segunda e/ou terceira geração. Como exemplo deste esforço, podemos mencionar o desenvolvimento da indústria de energias renováveis (eólica, solar, pequenas centrais hidroelétricas e biomassa) e a busca por processos de transformação de resíduos industriais em vetores energéticos como calor e eletricidade. Devemos lembrar que os gases que potencializam o efeito estufa na atmosfera podem ser emitidos a partir de instalações fixas (indústria) e móveis (veículos em geral) que usam diretamente os combustíveis obtidos de fontes não renováveis, como o petróleo, e renováveis, como a biomassa.

Na última década tem-se observado uma retomada significativa no desenvolvimento de combustíveis oriundos da biomassa. No entanto, na obtenção desses combustíveis renováveis, há a geração de coprodutos, os quais podem ser aproveitados para ampliar a oferta de combustíveis na matriz energética, sempre e quando se desenvolvem novas rotas de transformação dos mesmos.

Nesse contexto, a utilização de biodiesel como combustível renovável tem se mostrado promissora, pois diminui consideravelmente os níveis de poluição ambiental por não apresentar toxidade nem compostos sulfurados. Embora o uso do biodiesel seja estratégico em substituição parcial ao óleo diesel e outros derivados do petróleo, há uma preocupação em relação aos subprodutos formados, sendo o principal deles a glicerina, que se destaca por apresentar em sua composição química hidrogênio, carbono e oxigênio, de onde se pode obter o gás de síntese (mistura de H_2 e CO).

Esta mistura é o ponto de partida para obter diversos tipos de combustíveis alternativos livres de contaminantes que contêm nitrogênio e enxofre. O excesso de glicerina resultante da obtenção de biodiesel pode ser convertido em gás de síntese, que pode ser matéria-prima para a obtenção de Querosene de Aviação Sintético, usando a tecnologia conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch.

A opção de usar a glicerina com vista a obter a mistura de gás de síntese pode favorecer significativamente a viabilidade técnica e financeira do incentivo da produção de biodiesel, conforme anunciado recentemente (UBRABIO, 2018). Desta forma, é possível ainda monetizar a glicerina, que está em excesso no mercado desde que se introduziu a rota de produção de biodiesel. Adicionalmente, esta nova rota de uso da glicerina pode auxiliar indiretamente na mitigação das emissões provenientes de combustíveis fósseis, na efetivação das políticas públicas implementadas para redução dos gases do efeito estufa e até na geração de uma cadeia de emissões negativas de CO_2 , visto que sua origem seria de uma matéria-prima renovável.

2 Aspectos Teóricos

2.1 Combustíveis Alternativos

A legislação brasileira, na sua Lei nº 9.478/97, art. 6º, inciso XXIV, trata como combustível alternativo aquele oriundo de matéria-prima renovável, a ser utilizado em motores de combustão interna ou para geração de energia, substituindo parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Dessa forma, podemos dizer que combustível alternativo é aquele originado de materiais que não tenham passado por um processo de fossilização e utilizado em motores de combustão interna ou para a produção de outros tipos de energia.

Os combustíveis alternativos são produzidos a partir da biomassa de diversas espécies de origem vegetais, tais como cana-de-açúcar, biomassa florestal e plantas oleaginosas (soja, dendê, girassol, milho, mamona, dentre outras). Os combustíveis alternativos líquidos mais comuns e com potencial de uso são o bioetanol e biodiesel, todos com origem em culturas energéticas (BiodieselBr, 2006).

2.2 Querosene de Aviação

2.2.1 Querosene de Aviação Convencional

O querosene é um combustível encontrado em sua maioria em misturas de fontes fósseis, produzido a partir da destilação do petróleo, na faixa de temperatura de 150° a 300°C. É líquido sob temperatura ambiente e sua estrutura contempla uma cadeia de hidrocarbonetos parafínicos, com 9 a 15 carbonos. Suas principais propriedades são poder de solvência, taxa lenta de evaporação, baixo ponto de congelamento e insolubilidade em água e seu uso principal é como combustível para aeronaves com motores a turbina. Em função do maior controle de suas propriedades físico-químicas, o querosene de aviação (QAV ou JET A-1) apresenta qualidade superior quando comparado ao querosene comum (Araujo, 2014).

A Agência Nacional de Petróleo (ANP), em sua Resolução 37, de 2009, regulou a especificação brasileira do QAV-1, sendo totalmente compatível com o JET A-1. Nessa resolução, são trazidas as principais características físico-químicas dos querosenes de aviação comerciais, com os seguintes aspectos (ANP, 2009):

- Aparência;
- Composição;
- Volatilidade;
- Fluidez;
- Combustão;
- Corrosão;
- Estabilidade;
- Contaminantes;
- Condutividade;
- Lubricidade.

A queima do querosene traz problemas ambientais, uma vez que emite poluentes que contribuem com o aumento do aquecimento global, sendo os principais compostos o monóxido e o dióxido de carbono, os hidrocarbonetos gasosos (HC) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). Com o objetivo de minimizar a emissão desses poluentes, foram desenvolvidos novos motores que emitem 20 vezes menos CO , CO_2 e HC em comparação com os modelos fabricados durante a década de 70 e mantendo a mesma eficiência. Em relação às emissões de NO_x , ainda precisam ser encontradas alternativas, pois o nitrogênio e o oxigênio presentes no ar se misturam por causa da alta temperatura das câmaras de combustão dos motores, sendo esse controle mais complexo (eCycle, 2018).

A projeção de consumo de querosene de aviação no Brasil para 2020 é de cerca de 12 milhões de m^3 . Dessa forma, a indústria da aviação é responsável por cerca de 2% das emissões de dióxido de carbono no mundo, com projeções crescentes que atingem 3% até 2050. Neste contexto, foram estabelecidas metas para reduzir em 50% as emissões de dióxido de carbono até 2050 (Araujo, 2014), sendo de grande importância o uso de combustíveis sintéticos para atingi-las.

2.2.2 Querosene de Aviação Sintético

Nesse contexto ambiental surge o interesse da aviação nacional e internacional na produção de Querosene Sintético de Aviação (QAV Sintético) para substituir parte da demanda do querosene de origem fóssil.

As primeiras pesquisas no Brasil foram realizadas em 2010, com os voos experimentais tripulados, utilizando diferentes proporções de misturas de QAV Sintético, oriundo de diversas fontes de matérias-primas. Os resultados obtidos foram animadores, como aumento da eficiência, diminuição da temperatura na turbina e redução das emissões de poluentes (Embrapa, 2015).

Para a obtenção desse combustível sintético, uma rota química bastante utilizada é o processo denominado de Fischer-Tropsch, que consiste na conversão da biomassa para combustível de hidrocarbonetos líquidos com as respectivas características exigidas para a futura aplicação desse combustível sintético. Vários tipos de matérias-primas podem ser utilizados neste processo, incluindo resíduos agrícolas, urbanos e industriais, celulose, madeira e algas, além da glicerina.

Para que a tecnologia se torne viável, os custos de produção da matéria-prima, bem como da produção do querosene alternativo, devem no mínimo ser similares ao preço de produção do querosene de aviação convencional, caso contrário a competitividade do combustível alternativo fica comprometida do ponto de vista financeiro. A adoção ou desenvolvimento de processos de produção de querosene alternativo que possam gerar em paralelo outros produtos abordando o conceito de refinaria sustentável podem ser interessantes para viabilizar a produção do QAV sintético de aviação a preços mais competitivos (Embrapa, 2015).

Para a produção desse combustível, a primeira etapa seria a geração do gás de síntese via reforma da matéria-prima carbonácea, podendo ser líquido, sólido ou gasoso, de diferentes fontes ou tipos de biomassa. Os principais processos convencionais para a produção de gás de síntese são:

- Reforma a vapor, onde são obtidas razões H_2/CO de 4 a 7;
- Oxidação parcial, com razões H_2/CO de 1,6 a 1,9;
- Reforma autotérmica, com razões H_2/CO de 2,2 a 2,3.

Para esses casos, o CO₂ é gerado como um subproduto, sendo necessária sua separação, configurando a etapa 2 do processo (Neuling & Kaltschmitt, 2018).

Em seguida, o gás de síntese produzido na razão H₂/CO requerida é convertido em hidrocarbonetos de cadeia longa através da síntese de Fischer-Tropsch. A composição do produto irá variar de acordo com a razão H₂/CO alimentada, o catalisador utilizado e as condições do processo estabelecidas. Para a obtenção de QAV sintético é requerido que a reação na etapa de reforma da matéria-prima utilizada contemple a razão H₂/CO em torno de 2 (Neuling & Kaltschmitt, 2015).

Em 2011, o QAV alternativo foi definido pela Lei nº 12.490, sendo regulamentado pela resolução ANP nº 20, de 2013, como combustível derivado de biomassa renovável destinado ao consumo em turbinas de aeronaves, produzido pelos processos que atendam ao Regulamento Técnico ANP nº 01/2013, revogado pela Resolução ANP nº 63/2014. Esta resolução também menciona que o QAV alternativo poderá ser adicionado ao querosene de aviação até 50% (para os métodos normativos) em volume para o consumo em turbinas de aeronaves e no regulamento técnico são estabelecidas as especificações dos querosenes de aviação alternativos e suas misturas com o querosene de aviação (QAV-1) (ANP, 2014).

Um dos aspectos mais importantes do QAV alternativo é que para seu uso não é necessário modificação ou adaptação nos motores quando os mesmos são misturados com o querosene de aviação convencional nas quantidades adequadas. Por isso, ele se enquadra na condição de drop in, sendo totalmente compatível com as tecnologias atuais (Araujo, 2014).

Para isso, o governo brasileiro adotou diretrizes a partir do Projeto de Lei nº 6.231/2009, incentivando a utilização desse combustível, a fim de promover a mitigação de emissões provenientes de combustíveis fósseis de aviação. A lei proposta estabelece os seguintes aspectos:

- P&D em combustíveis renováveis a partir de biomassas, do tipo QAV alternativo drop-in;
- Combustível alternativo de 2ª geração para aviação e compatível sem que haja alterações nas tecnologias estabelecidas nos motores de turbinas;
- Composição de QAV alternativo que não comprometa a segurança do sistema de aviação;
- Dotações da CIDE estabelecidas no artigo 4º da Lei nº 10.636/2002.

Ainda sobre os incentivos à utilização do QAV alternativo, em 2015 foi realizada a 21ª Conferência das Partes (COP21) da United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), em Paris, com o objetivo de fortalecer as políticas que promovem mudanças climáticas e impulsionam os países a buscar medidas para lidar com os impactos dessas mudanças. Nessa conferência, foi aprovado o Acordo de Paris pelos 195 países integrantes da UNFCCC, com o intuito de reduzir as emissões dos gases de efeito estufa no contexto do desenvolvimento sustentável. Nesse acordo, os governos apresentaram propostas em que se comprometem com o meio ambiente através das pretendidas Contribuições Nacionalmente Determinadas (iNDC, na sigla em inglês).

O instrumento de ratificação pelo Brasil do Acordo de Paris foi depositado na Organização das Nações Unidas (ONU) pelo governo federal em 2016, com contribuições que deixaram de ser "pretendidas" para ser "determinadas" (NDC) (Mudança do Clima, 2018).

Dessa forma, a produção de QAV sintético a partir do biodiesel pode ampliar o uso de resíduos industriais, minimizando passivos ambientais. No entanto, este processo aumentaria ainda mais a disponibilidade do seu principal subproduto, que é a glicerina. Neste sentido, a reforma da glicerina em gás de síntese pode ser uma alternativa para não comprometer a sustentabilidade da produção de biodiesel com a finalidade de obter o QAV sintético. O gás de síntese obtido a partir da reforma dessa glicerina em excesso poderá também ser direcionado à obtenção do QAV sintético utilizando o processo de Fischer-Tropsch. O resultado global desses processos contribui para a neutralização das emissões provenientes de combustíveis fósseis de aviação e efetiva as políticas públicas implementadas para zerar as emissões de gases de efeito estufa ou para o seu sequestro.

2.3 Biodiesel

O biodiesel é quimicamente constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que podem ser obtidos por meio da transesterificação de triglicerídeos ou da esterificação de ácidos graxos, ambos na presença de um álcool de cadeia curta, como etanol ou metanol, e de um catalisador ácido ou básico. O maior uso do metanol em relação ao etanol se dá pela ausência de água em sua estrutura, bem como pela presença de menor cadeia e maior polaridade. O uso de metanol é mais vantajoso também sob os aspectos da produção e purificação dos ésteres.

No Brasil, o uso do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar tem sido visto com grande potencial em função do seu caráter não tóxico e de maior disponibilidade, além de ser renovável e de gerar empregos no campo e ganhos no mercado de carbono.

A produção global de biodiesel vem crescendo nos últimos anos. Em 2016, superou a casa de 30,8 milhões de m³ (Mm³), com um crescimento de 7,5% comparado ao ano de 2015. Dessa produção de biodiesel os Estados Unidos (5,5 Mm³) e o Brasil (3,8 Mm³) foram os maiores, enquanto que Alemanha, Indonésia e Argentina ficaram com 3,0 Mm³ cada. Já os países da União Europeia, contribuíram com 10,7 Mm³ dessa produção (Monteiro, Kugelmeier, Pinheiro, Batalha, & César, 2018).

Com todos esses avanços na produção, a glicerina, que é o principal subproduto desse processo, foi gerada em excesso, tornando-se um grande gargalo na cadeia de produção de biodiesel, pois o mercado já não absorve a crescente oferta desse subproduto, o que gera um passivo ambiental. Portanto, encontrar novos usos para a glicerina é muito importante para garantir a sustentabilidade da produção global de biodiesel.

Em relação às quantidades de glicerol produzidas no setor de biodiesel, a reação de transesterificação produz biodiesel e glicerol na relação volumétrica de 10:1, ou seja, para cada 10 m³ de biodiesel, 1 m³ de glicerol bruto é produzido. Em 2015, a produção global foi de quase 30 Mm³, produzindo mais de 3M m³ de glicerol.

O crescimento na indústria de biodiesel significa um aumento na produção de glicerol, que já encontra um mercado saturado. Por isso, é extremamente necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para aproveitar esse subproduto, oferecendo um maior valor agregado (Monteiro, Kugelmeier, Pinheiro, Batalha, & César, 2018).

2.3.1 Processo de Obtenção de Biodiesel

A síntese de biodiesel pode ser realizada tanto pelo processo de transesterificação como pelo processo de esterificação, sendo a transesterificação mais utilizada em função da maior oferta de matérias-primas.

2.3.1.1. Reação de Esterificação

A formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido é chamada esterificação e vem sendo considerada outra rota promissora para a obtenção de biodiesel. Os produtos formados desta reação já são aplicados na indústria, principalmente para perfumes, aromatizantes, plásticos, fármacos e plastificantes.

Tem demonstrado ser uma boa opção como processo alternativo, pois podem ser utilizadas matérias-primas ricas em ácidos graxos livres, os resíduos industriais e materiais renováveis oriundos da biomassa, como óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em frituras e gordura de origem animal, como a banha ou o sebo (Vieira, 2011).

Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, formando uma espécie tetraédrica, que em seguida sofre um rearranjo, culminando em perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, conforme as figuras 1, 2, 3, 4 e 5, adaptadas de Vieira (2011):

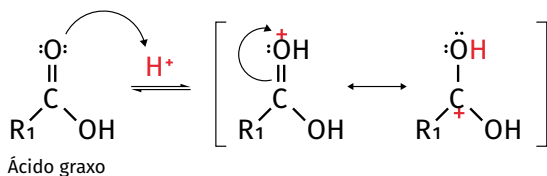


Figura 1: Etapa 1- Ácido graxo protonado por um ácido de Brønsted

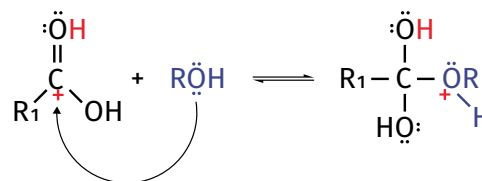


Figura 2: Etapa 2 - Ataque nucleofílico do álcool à carbonila

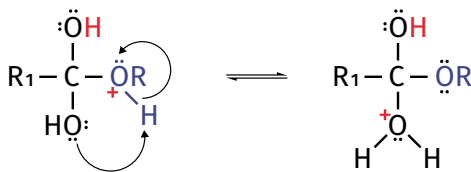


Figura 3: Etapa 3 – Formação de um intermediário tetraédrico

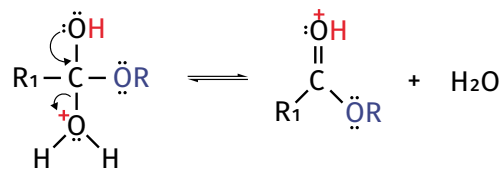


Figura 4: Etapa 4 – Rearranjo com perda de uma molécula de água

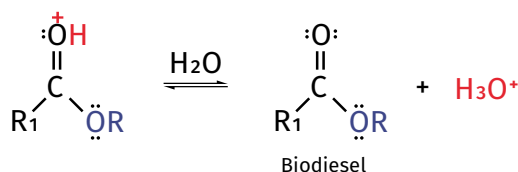


Figura 5: Etapa 5 - Formação de uma molécula de éster

Por fim, o monoglicerídeo reage com a outra molécula do álcool, onde produz a última molécula de éster do ácido graxo e gera a glicerina.

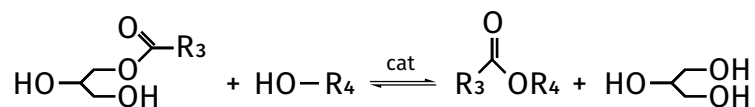


Figura 9: 3ª etapa da reação de transesterificação

2.4 Glicerina

A glicerina é um composto de triglicerídeos que pode ser encontrado em gordura animal ou óleo vegetal. É conhecida desde 2.800 a.C., quando foi isolada pelo aquecimento de gordura junto com lixívia, mesmo processo usado em fábricas de sabão, sendo a lixívia um substituto para o NaOH ou KOH. No entanto, cientificamente, considera-se que foi descoberta em 1779 pelo farmacêutico suíço K. W. Scheele, que foi o primeiro a isolar este composto quando aqueceu a mistura de óxido de chumbo (PbO) com azeite de oliva. Em 1811, o químico francês M. E. Chevreul chamou esse composto de glicerina, esclarecendo a composição química das gorduras naturais. Assim, os fabricantes do século XIX puderam ter uma ideia do processo químico envolvido, bem como dispor da matéria-prima necessária. Ficou conhecido como o primeiro método industrial para obter sabão de glicerina, reagindo gordura com cal e material alcalino (César, Coronado, & Jr, 2013).

A nomenclatura do composto foi definida pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), onde os termos "glicerina" e "glicerol" são conhecidos por propano - 1, 2, 3 - triol. Usa-se a definição "glicerol" quando se trata de um composto puro e "glicerina" quando for um composto comercial, com pureza acima de 95% (Mendes & Serra, 2012). Sua estrutura molecular é apresentada na figura 10.

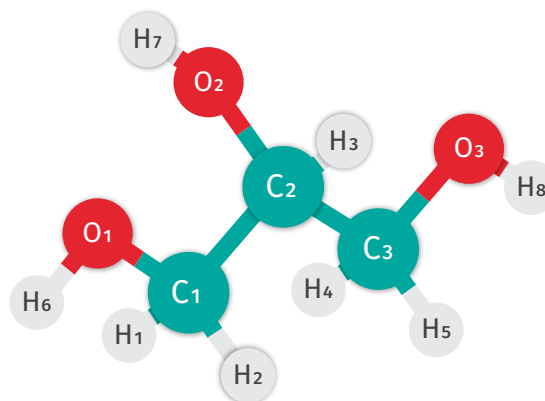


Figura 10: Estrutura molecular do glicerol (Blic et al., 2005 apud César et al., 2013)

Seus derivados são de grande aplicação para diversas indústrias, sendo a maior parte de seu consumo por parte de cosméticos e fármacos (Mendes & Valdés, 2012). Consiste em um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em álcool e insolúvel em hidrocarbonetos. É pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, sendo inodoro e higroscópico e apresentando risco de explosão quando em contato com agentes oxidantes.

As principais propriedades físicas estão apresentadas na tabela 1:

Massa molar	92,09 kg/kmol
Densidade (25°C)	1,262 kg/m ³
pH (sol 10%)	6,5 - 7,5
Ponto de ebulição (101,3kPa)	290°C
Ponto de fusão	17,8°C
Calor específico (glicerol 99,94%)	2,435 J/g
Condutividade térmica	0,28 w(mK)

Tabela 1: Propriedades físicas do glicerol (Ferreira, 2009; Mendes & Valdés, 2012; Nascimento & Souza, 2014)

2.4.1 Processos de Obtenção de Glicerina

Entre os processos mais comuns para a síntese de glicerol estão a hidrólise alcalina, também conhecida por saponificação, ou como um subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. Embora existam outros métodos, como fermentação ou hidrogenólise de carboidratos, eles não são usados industrialmente.

2.4.1.1. Reação de Saponificação ou Hidrólise Alcalina

Os óleos e as gorduras são os lipídios mais abundantes da natureza, formados a partir da união de uma molécula de glicerol com três unidades de ácidos graxos. Por esse motivo, os óleos e as gorduras são chamados de ésteres de glicerol ou triglicerídeos.

Podem sofrer saponificação, o processo químico comercial de produção do sabão, que consiste no produto de uma reação química entre uma base forte (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) e ácidos graxos, por meio do aquecimento de óleos ou gorduras vegetais em uma solução aquosa de uma base forte.

Para a produção da glicerina, ocorre um processo de extração, com soda cáustica, através de uma solução de salmoura que é adicionada ao sabão no estágio de saponificação. Acontece então a quebra da molécula do triglicerídeo em seus ácidos graxos, tendo como resultado a liberação do glicerol e formação de sais de ácidos graxos, originados pela incorporação do sódio à molécula de ácido graxo, formando o sabão que hoje é comercializado (Fogaça, 2018). A reação química é demonstrada na figura 11:

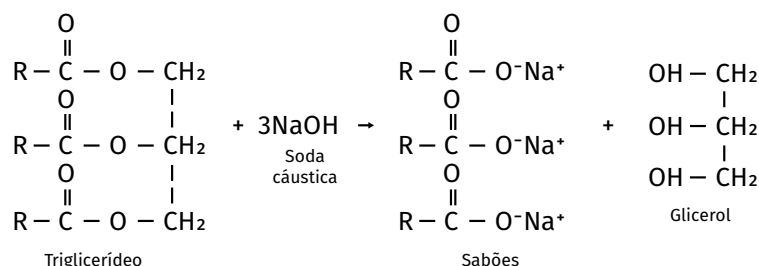


Figura 11: Reação básica do processo de saponificação (Fogaça, J., 2018)

2.4.1.2 Reação de Transesterificação

Conforme já descrito no item 2.3.1.2 deste relatório, a glicerina pode ser oriunda da reação de transesterificação e compreende uma mistura de vários outros constituintes, tais como metanol, água, sais inorgânicos, ácidos gordos livres, mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram, além de ésteres metílicos. Se comercializada dessa forma apresenta baixo valor comercial e alta toxicidade, necessitando passar por um processo de purificação ou refinamento, que na maioria dos casos é bastante oneroso, tornando o produto inviável para o mercado.

Esta glicerina bruta contém concentrações de glicerol de 40 a 85%, que variam de acordo com o processo de produção de biodiesel. Para maior concentração de glicerol no produto, pode ser realizado um processo de purificação que se dá pela adição de ácido mineral. Como resultado, o teor de glicerol aumenta para 90-95%, pois os derivados dos ácidos livres são removidos.

Para não ter custos relacionados a esses processos de purificação, as usinas de biodiesel tendem a usar a glicerina bruta para gerar energia, uma vez que o custo é alto, inviabilizando o processo. Dessa forma, uma aplicação mais viável é a queima direta do produto, apesar de a sua combustão não ser simples em função da alta viscosidade, dificultando o processo de fluxo, bombeamento e chama. Outro problema relacionado a essa queima é a alta temperatura de ignição, que reduz a eficiência da combustão, favorecendo a formação da acroleína, um aldeído que é altamente tóxico. Além disso, a alta concentração de sais residuais após a queima da glicerina leva à formação de depósitos e placas que entopem o equipamento neste processo.

2.4.2 Processos de Purificação

O tratamento da glicerina bruta resultante do processo de fabricação do biodiesel é de extrema importância, uma vez que cerca de 10% do volume de matéria-prima adicionada inicialmente ao processo produtivo é convertida em glicerina. Atualmente as técnicas para o tratamento da glicerina bruta consistem em:

2.4.2.1 Método Convencional

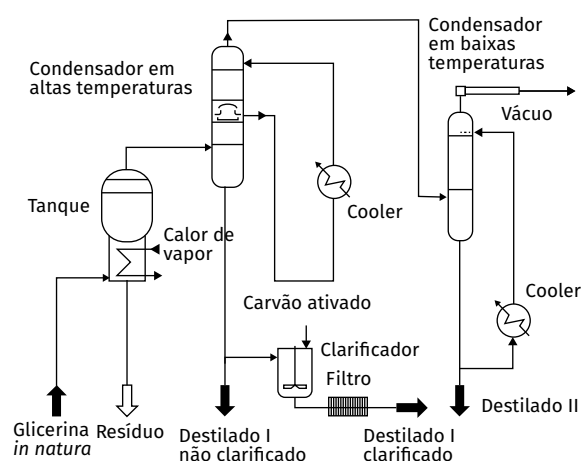


Figura 12: Processo convencional de purificação da glicerina (Gervajio, 2005 apud Nascimento & Souza, 2014)

Para purificação pelo método convencional, o pH da glicerina bruta é modificado através da adição de uma solução ácida até alcançar valores entre 4 - 4,5, pois é nessa faixa de pH que são eliminados os compostos de sabões e outras impurezas orgânicas. Em seguida, a solução é filtrada para obter os ácidos graxos formados, que também passam pelo processo de correção de pH com adição de hidróxido de sódio (NaOH) até a neutralização (pH=6,5). Após esse tratamento, a glicerina ainda contém algumas impurezas, principalmente água, cloreto de sódio (NaCl), álcool e outros resíduos, sendo submetida ao processo de evaporação a fim de obter um concentrado de glicerol e sal, onde 80% em massa é glicerol, sendo essa uma das operações que demanda

maior gasto energético. O sal restante dissolvido na glicerina concentrada é sedimentado e separado, obtendo a glicerina de alta pureza (Boni, 2008).

No processo de purificação da glicerina acima de 99% (grau USP) é realizada a destilação, que ocorre sob alto vácuo (0,600-1,330 kPa absoluto). Para isso, é injetado vapor durante a destilação, mantendo a temperatura superior a 190°C e inferior a 200°C para evitar a polimerização e a decomposição da glicerina. Essa glicerina condensada passa ainda pelo processo de desodorização por sopro de vapor para em seguida ser clareada com carvão ativado e filtrada para se obter glicerina acima de 99% de pureza (Mendes & Serra, 2012 ; Nascimento & Souza, 2014).

2.4.2.2 Troca Iônica

Consiste na purificação da glicerina bruta por meio de leitos de resinas catiônicas e aniônicas que apresentam eficiência de 90% de remoção de impurezas, onde ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres, cor, odor e outros minerais.

Na etapa seguinte, a solução purificada de glicerina passa por evaporadores de múltiplo estágio a vácuo, obtendo uma glicerina com pureza acima de 99%. Para melhorar as propriedades referentes à aparência, utiliza-se um leito de carvão ativado, seguido do processo de filtração. Por fim, é obtido o produto denominado de glicerina CP, de grau farmacêutico. O esquema do processo está representado na figura 13.

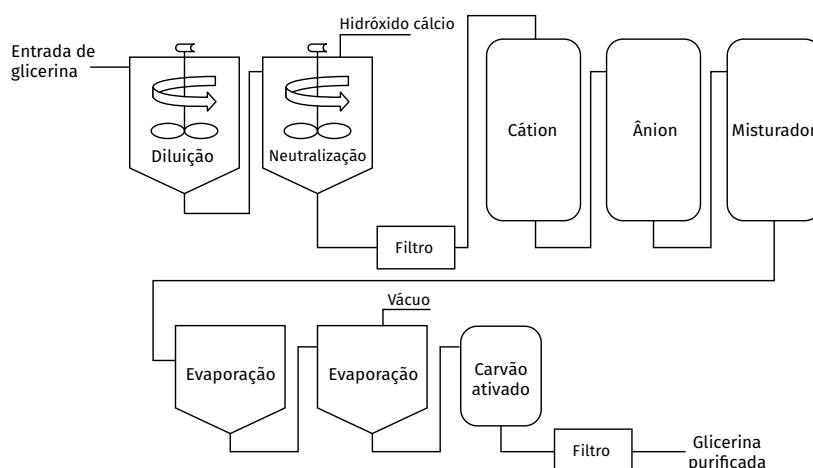


Figura 13: Purificação da glicerina pelo processo por troca iônica (Marçon, 2010 apud Mendes & Serra, 2012)

2.4.2.3 Queima do Produto para o Aproveitamento de seu Poder Calorífico

Para este processo, ocorre a combustão da glicerina com emissão de gases do tipo NOx, um dos responsáveis pelo aumento do efeito estufa, e por este motivo é uma técnica que está sendo pouco utilizada e, aos poucos, descontinuada. Outra aplicação é a transformação da glicerina bruta em briquetes (lenha artificial) (Boni, 2008; Mendes & Valdés, 2012).

2.4.3 Monetização do Excesso de Glicerina Produzida

Mais de 1500 aplicações diretas de glicerol já são conhecidas, especialmente em cosméticos, produtos farmacêuticos e indústrias alimentícias. Suas aplicações estão divididas por setor, conforme explanado no gráfico a seguir (figura 14).

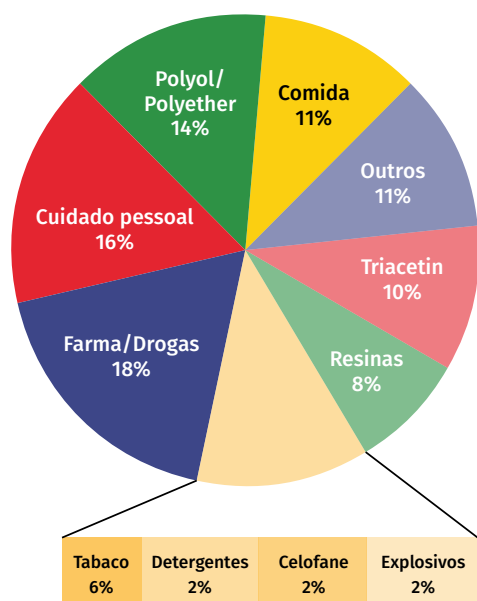


Figura 14: Distribuição do consumo de glicerol por setor/aplicação (Katryniok, Paul, Belliere-Baca, Rey, & Dumeignil, 2010)

Como pode ser visto, o glicerol é utilizado em diversos ramos da indústria devido a suas propriedades químicas e físicas, como a presença de três grupos hidroxila que permite que seja completamente solúvel em água e álcoois, enquanto é completamente insolúvel em hidrocarbonetos. Por ser uma espécie muito hidrofílica, pode ser utilizada em produtos de cola e adesivos. Adicionalmente, os grupos hidroxilas favorecem a formação de redes de hidrogênio intra e intermoleculares, gerando um produto viscoso que apresenta alto ponto de ebulição (290°C a pressão atmosférica), podendo ser utilizado como amaciador em resinas, plásticos e lubrificantes. Ainda sobre propriedades e utilização da glicerina, seu caráter atóxico e sabor doce possibilita o seu uso em alimentos, medicamentos e cosméticos.

Ainda hoje, a glicerina bruta que não foi refinada é geralmente queimada – um desperdício, uma vez que essa matéria-prima apresenta uma enorme versatilidade, com inúmeras possibilidades para a sua conversão química em produtos com maior valor agregado (Katryniok, Paul, Belliere-Baca, Rey, & Dumeignil, 2010). Além disso, o mercado da glicerina está saturado em função do excesso existente, sendo de grande importância novas aplicações para esse produto.

Uma alternativa promissora para utilização dessa glicerina é a produção de gás de síntese, uma vez que 1 mol de glicerol pode teoricamente produzir até 4 moles da molécula de hidrogênio e 3 moles de CO, sendo uma excelente opção para o aproveitamento desse insumo (Schwengber et al., 2016).

2.5 Reforma da Glicerina para Produção de Gás de Síntese (H₂ e CO)

Quando o glicerol é gaseificado a alta temperatura, é gerada principalmente uma mistura de H₂ e CO como produtos gasosos. Essa mistura é conhecida como gás de síntese (H₂ + CO). A depender do processo usado na transformação da glicerina, a razão H₂/CO deve ser ajustada para ser igual a 2 e, assim, poder ser usada como matéria-prima na síntese de Fischer-Tropsch com a finalidade de obter combustíveis sintéticos, entre estes o QAV sintético.

Com foco na produção de hidrogênio utilizando glicerina, têm sido estudadas diversas tecnologias. Todas elas ainda demandam alto gasto energético para a conversão desse insumo em H₂, pois envolvem reações endotérmicas. Por outro lado, não há muita literatura abordando a obtenção de gás de síntese a partir da glicerina. Os principais processos utilizados na transformação da glicerina com viés energético são: pirólise, reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. Nas últimas décadas, vem sendo desenvolvida a tecnologia de recirculação química para combustão, no entanto, a mesma tem condições operacionais capazes de se adequar também para a produção de gás de síntese.

2.5.1 Pirólise

A pirólise é um processo de craqueamento térmico que ocorre na ausência de oxigênio. Por ser altamente endotérmico, necessita de uma grande quantidade de calor. Esse processo é considerado o mais simples para converter um combustível em outro de maior valor agregado. O mesmo pode ocorrer na sua forma convencional ou com a tecnologia do plasma. Abaixo são descritos os processos existentes, com suas características.

2.5.1.1 Pirólise Convencional

O processo convencional consiste em aquecer o material (normalmente entre 300°C e 500°C) na ausência de oxigênio até que o composto volátil seja retirado. O produto final tem uma densidade energética duas vezes maior que a do original e sua queima ocorre em temperaturas muito mais elevadas (Grupo de Pesquisa em Bioenergia, s.d.).

A reação química que ocorre na pirólise da glicerina é representada na equação 1:



Como se vê, é uma alternativa atrativa para a obtenção de gases de reforma, a depender do produto que se deseja obter a partir desses gases. Por se tratar de um processo endotérmico que acontece em um gradiente de temperatura, outros produtos indesejados são gerados, devido às reações de desidratação e desidrogenação da glicerina: hidroxiacetona e 3-hidroxi-propanal (equações 2 e 3), gliceraldeídos e di-hidroxiacetona (equação 4) (Lin, 2013).



A pirólise pode ainda ser classificada em:

- Rápida - Requer taxas de aquecimento rápidas ou tempos de residência curtos para obter o rendimento máximo de produtos líquido. Nesse processo, sob temperaturas entre 800°C e 900°C, cerca de 60% do material se transforma num gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono.
- Lenta - A pirólise lenta é mais utilizada para obtenção de material sólido.
- Moderada - A pirólise para conversão da glicerina em gás de síntese é conduzida principalmente no regime de pirólise moderada, com tempo de residência de 1 a 5 segundos e temperatura superior a 600 °C.

A figura 15 mostra os possíveis produtos gerados em uma reação de pirólise convencional do glicérol.

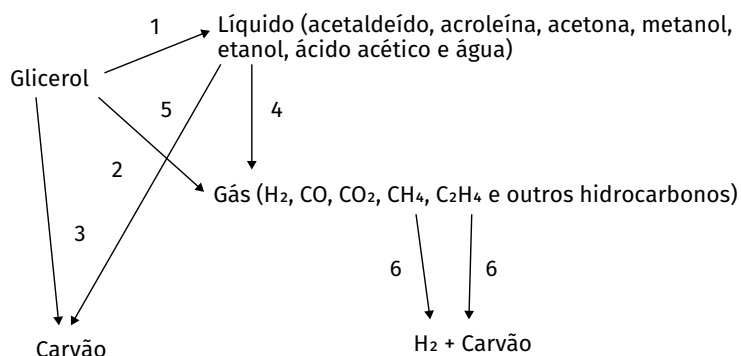


Figura 15: Possíveis reações do processo de pirólise convencional da glicerina (Valliyappan, Bakhshi, & Dalai, 2008)

2.5.1.2 Pirólise a Plasma

Para a técnica de gaseificação por pirólise a plasma, as moléculas de gás são ionizadas por descargas elétricas. Para gerar um plasma, a descarga de corrente contínua (CC), a descarga de corrente alternada (CA), a descarga de indução por radiofrequência (RF) ou a descarga por micro-ondas são normalmente utilizadas.

As altas temperaturas dos plasmas térmicos permitem uma decomposição eficiente de qualquer material orgânico. Por essa razão, a técnica gerou um interesse para o tratamento de resíduos orgânicos tóxicos, bem como por resíduos de borracha e plástico, além da geração de gás de síntese a partir da biomassa.

A vantagem dessa gaseificação é a geração de gás de síntese com alto conteúdo de hidrogênio e CO, baixo teor de CO₂, utilizável para biomassa líquida, como a glicerina. As desvantagens incluem alto consumo energético para operar o plasma, altos custos de investimento e menores eficiências (Heidenreich & Foscolo, 2015). Por ocorrer na ausência ou escassez de oxigênio, de modo a manter a temperatura da reação, não há custos referentes à instalação e operação de unidades de separação de ar para obtenção do O₂, necessário nas tecnologias convencionais de geração de gás de síntese.

Ao contrário do método de gaseificação convencional, que aumenta a temperatura do reator através do pré-aquecimento, a gaseificação do plasma começa simultaneamente com a ativação de uma tocha de plasma de alta temperatura (Yoon, et al., 2013), gerada pela transmissão de uma alta corrente elétrica entre dois eletrodos na presença de um gás, que flui entre eles e aproveita sua baixa condutividade elétrica para dissipar energia, resultando em campos localizados de alta temperatura, fazendo com que os elétrons se dissociem das moléculas e um fluxo de gás ionizado (plasma) seja obtido.

Um sistema de gaseificação a plasma consiste nos seguintes componentes (Heidenreich & Foscolo, 2015):

- Sistema de alimentação;
- Equipamento de manuseio de escória;
- Tochas de plasma e fontes de alimentação;
- Sistema de tratamento de gás de síntese;
- Reator de gaseificação;
- Sistema de monitoramento e controle.

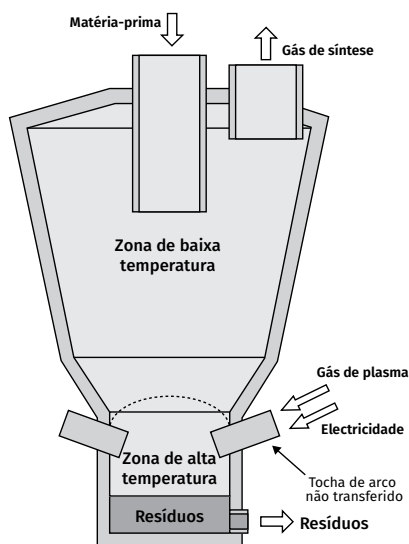


Figura 16: Reator de plasma (Janajreh, Raza, & Valmundsson, 2013 apud Heidenreich & Foscolo, 2015)

Os reatores de gaseificação a plasma podem ser de várias configurações e consistem de uma câmara de reator conectada a um maçarico de plasma, que fornece a energia necessária para as reações de gaseificação, conforme a figura 16.

A câmara do reator é feita de material refratário capaz de suportar altas temperaturas da tocha de plasma. À medida que a matéria-prima entra no reator, o plasma a decompõe e a porção inorgânica é depositada no fundo do reator, sendo removida contínua ou periodicamente.

A gaseificação da glicerina pela tecnologia de pirólise a plasma resulta, essencialmente, na geração do gás de síntese (CO e H_2) e algumas impurezas (Janajreh, Raza, & Valmundsson, 2013).

O mecanismo de reação é semelhante ao da gaseificação convencional, no entanto, ao contrário do método tradicional, que mantém a temperatura de reação pela oxidação parcial do combustível, pode ser operada na ausência de oxigênio, obtendo uma mistura gasosa de H_2 (57%), CO (35%), CO_2 (6%) e CH_4 (2%).

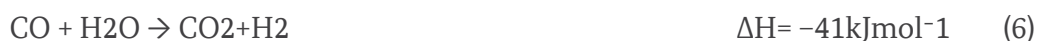
Conforme visto acima, a gaseificação da glicerina por pirólise a plasma pode produzir gás de síntese com baixo teor de CO_2 e alto conteúdo de gases de reforma (Yoon et al., 2013), na razão H_2/CO de, aproximadamente, 1,6.

2.5.2 Reforma a Vapor

Reforma a vapor é o método mais usado pela indústria química para produzir hidrogênio a partir do gás natural e também é uma alternativa promissora para o glicerol, uma vez que não são necessárias de muitas mudanças nos processos industriais atuais para produção do gás de reforma. Atualmente, 50% do fornecimento de hidrogênio é da reforma a vapor de hidrocarbonetos (Menezes, Manfro, & Souza, 2018; Schwengber et al., 2016).

Neste processo, o glicerol reage com o vapor de água na presença de um catalisador, produzindo principalmente hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono (Silva, Soria, & Madeira, 2016; Veiga, Faccio, Segobia, Apestegua, & Bussi, 2017; Vaidya & Rodrigues, 2009).

As reações que envolvem a reforma do vapor de glicerol são representadas pelas equações 5 e 6.



A primeira reação (equação 5) é altamente endotérmica, enquanto a segunda (equação 6) libera uma pequena quantidade de energia, mas o processo de uma forma geral é endotérmico.

A reforma a vapor é uma combinação de pirólise de glicerol (reação primária) e reação de water-gas-shift (WGS) (reação secundária), que leva à produção de hidrogênio e monóxido de carbono, com altas conversões de glicerol, tornando o processo potencialmente atraente. Como desvantagem, o processo requer um alto consumo de energia para vaporização do combustível, reduzindo a eficiência energética do processo, e ainda é necessária uma grande quantidade de água para facilitar a gaseificação do carbono, evitando sua deposição (coque) sobre o catalisador. As razões molares comumente usadas nos estudos são as proporções glicerol-água de 1/9 e 1/6 (Schwengber, et al., 2016). Além disso, a razão H₂/CO obtida é maior que 4, que é bem mais alta do que a necessária para a síntese de Fischer-Tropsch.

Para obter uma razão H₂/CO de 2:1 pode ser feito o reciclo de CO₂ e retirar o excesso de H₂ da reação, diminuindo a taxa de H₂/CO à razão necessária para a síntese de Fischer-Tropsch (Farias, 2007).

2.5.3 Oxidação Parcial

Na oxidação parcial, a reação de reforma do glicerol acontece a pressão atmosférica, com quantidades de oxigênio abaixo da estequiometria necessária para uma combustão completa (Wang, 2010). A decomposição de C₃H₈O₃ em gás de síntese é um processo endotérmico e está representada na equação 7 (Rennard, Kruger, Michael, & Schmidt, 2010).



Por requerer uma quantidade significativa de energia, o próprio C₃H₈O₃ pode ser parcialmente queimado, tornando o processo autotérmico, conforme a equação 8 (Liu & Lin, 2012; Rennard, Kruger, Michael, & Schmidt, 2010).

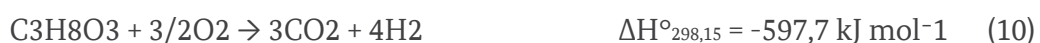


Este processo tem o potencial de ser energeticamente eficiente e também permite a produção de gás de síntese através de diferentes quantidades estequiométricas de oxigênio (Wang, 2010), podendo trabalhar com quantidades menores de oxigênio, configurando-se como uma reação exotérmica, que produz H₂, CO e CO₂, conforme a equação 9.



Como pode ser visto na reação acima, há a formação de H₂ e CO na razão de 2:1, ideal para a geração de produtos via síntese de Fischer-Tropsch, como o caso de QAV sintético; porém, precisa ser separado do CO₂, também formado nesse processo, demandando uma maior quantidade energética para isso.

Já para a reação com excesso de oxigênio (equação 10), o processo é fortemente exotérmico, favorecendo a formação de H₂ e CO₂ (Ortiz, Ollero, & Serrera, 2011; Wang, 2010), tornando-se ineficiente para síntese Fischer-Tropsch.



Por envolver consumo rápido de oxigênio e altas temperaturas, ainda podem ocorrer várias reações paralelas, sendo as principais a desidrogenação da glicerina a gliceraldeído e a desidratação para hidroxiacetona.

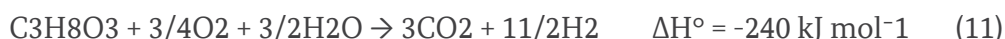
Dessa forma, dizemos que a produção de H₂ e CO por oxidação parcial ocorre em função das diferentes vias de reação, e para maximizar a formação desses produtos é importante fornecer O₂ suficiente e minimizar a desidratação e a decomposição de C₃H₈O₃, evitando as reações paralelas. Neste sentido, a escolha do tipo de reator, o catalisador e as condições operacionais cumprem um papel relevante.

2.5.4 Reforma Autotérmica

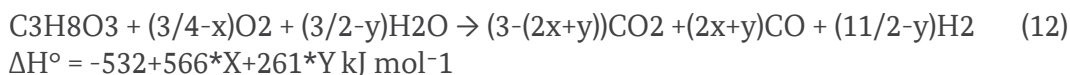
A reforma autotérmica é uma combinação entre dois processos de reforma, onde a reforma a vapor absorve o calor gerado pela oxidação parcial, tornando-se autotérmica (Leal, Soria, & Madeira, 2016; Schwengber et al., 2016). Algumas reações paralelas podem ocorrer em função do uso de diferentes matérias-primas, do catalisador utilizado, da razão entre a matéria-prima e o oxigênio e da temperatura fornecida durante o processo, normalmente realizado à pressão atmosférica. Os produtos de reforma incluem hidrogênio e monóxido de carbono, principalmente, além de dióxido de carbono e metano (Ortiz, Ollero, & Serrera, 2011).

Como as reações de oxidação produzem CO₂, ocorre uma limitação na reação direta de WGS, acarretando menor produção de hidrogênio na reforma autotérmica do glicerol quando comparado a outros processos de reforma; no entanto, a integração térmica da reforma autotérmica a torna mais atraente e competitiva (Leal, Soria, & Madeira, 2016).

A reação geral simplificada para a reforma autotérmica do glicerol está descrita na equação 11.



O gás de síntese também pode ser obtido diminuindo as quantidades de oxigênio e água, como segue na equação 12:



Para obter um maior rendimento na produção de gás de síntese, o valor teórico de x deve ser de, aproximadamente, 3/5 e o de y 5/7 (Lin, 2013).

Os coeficientes estequiométricos na reforma autotérmica diferem daqueles da oxidação parcial devido à inclusão de vapor de água no processo de combustão, o que aumenta a produção de hidrogênio. As principais vantagens esperadas são evitar a formação de coque e a alta eficiência e compactação do sistema (Ortiz, Ollero, & Serrera, 2011).

Assim como nos processos anteriores, podem ocorrer reações paralelas que limitam a produção de hidrogênio e monóxido de carbono, sendo necessário interferir no sistema. Além disso, essas interferências permitem que o processo opere em condições mais brandas, podendo ser uma nova rota para produção de hidrogênio a partir de uma fonte renovável de energia.

Como desvantagem, para esse processo também é necessária uma unidade de separação para obtenção de O₂, gerando custos energéticos adicionais (Leal, Soria, & Madeira, 2016; Ortiz, Ollero, & Serrera, 2011), além de o gás de síntese ser obtido com uma razão H₂/CO em torno de 2,5, maior que a necessária para a síntese Fischer-Tropsch, sendo preciso realizar uma redução da razão vapor/carbono e o reciclo do CO₂ no reformador para conseguir uma razão H₂/CO próxima de 2 (Farias, 2007).

2.6 Comparação entre as Técnicas Convencionais de Reforma da Glicerina

Do ponto de vista termodinâmico, a glicerina pode ser convertida em gás de síntese. Os processos comumente utilizados são: pirólise, reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica, conforme visto anteriormente.

Desses quatro processos, a reforma a vapor fornece o maior rendimento de hidrogênio e a menor taxa de reações paralelas, porém é uma reação altamente endotérmica e necessita de grandes quantidades de calor para vaporizar a água.

Na pirólise convencional, a reação é altamente endotérmica e também necessita de grandes quantidades de calor no processo, enquanto que, na pirólise a plasma, as desvantagens estão relacionadas a alto consumo de eletricidade para operar o plasma, altos custos de investimento e menores eficiências.

Da mesma forma, a oxidação parcial requer um elevado consumo energético na separação do ar atmosférico para obtenção de O_2 , diferente da reforma autotérmica, que tenta suprir o consumo elevado de energia. Em contrapartida, apresenta uma maior tendência na formação de coque, motivo pelo qual se adiciona vapor de água na corrente de alimentação, de modo que sua eficiência é menor quando ar atmosférico é empregado no lugar do O_2 puro, requerendo uma unidade de separação de oxigênio do ar e aumentando significativamente os custos com consumo de energia.

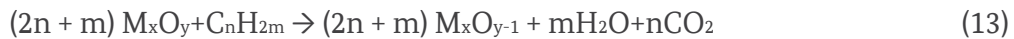
Nesse contexto, a tecnologia de Reforma por Recirculação Química (RRQ) (adaptado do inglês Chemical Looping Reforming) é uma rota alternativa para geração de energia e produção de gás de síntese a partir da glicerina, com vários benefícios em relação aos processos convencionais acima citados.

2.7 Recirculação Química para Reforma da Glicerina

A tecnologia denominada de RRQ se apresenta como uma alternativa promissora para gerar energia limpa e gás de síntese a partir de combustíveis de origem fóssil e de fontes alternativas. A principal vantagem consiste em reduzir danos ao meio ambiente através de uma combustão sem a presença de N_2 , evitando a formação de compostos como NO_x e facilitando a captura do CO_2 sem penalidades energéticas (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & Diego, 2012).

O sistema reacional desta tecnologia é baseado na transferência do oxigênio do ar para um combustível através de um Transportador Sólido de Oxigênio (TSO), que circula entre dois reatores de leitos fluidizados interconectados. No primeiro reator, o oxigênio do ar é armazenado no sólido (ativação do sólido), que frequentemente corresponde a um processo exotérmico. Após a ativação, o sólido é transferido para o segundo reator. Nesse reator, o oxigênio transportado pelo TSO é consumido pela reação de reforma, onde é favorecida a transformação do combustível em H_2 e CO , principalmente, podendo haver a formação de vapor de H_2O e CO_2 , como intermediários, sendo facilmente separados por condensação, sem penalidades energéticas. O TSO, composto por um óxido metálico e um suporte, quando reduzido, é transferido para o reator de oxidação, sendo regenerado com O_2 do ar atmosférico e produzindo uma corrente aquecida de N_2 na presença de O_2 (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & Diego, 2012; Luo, et al., 2018). Além do transporte de O_2 , o TSO tem a função de transferir o calor necessário para realizar a reforma no reator de redução.

A equação 13 demonstra a reação química para a tecnologia acima descrita:



Para esse processo, a quantidade de oxigênio transferido é reduzida quando comparada à combustão, sendo controlada pela taxa de circulação do sólido.

A maioria das usinas de RRQ existentes em todo o mundo utiliza a configuração composta por dois reatores de leitos fluidizados interconectados, trabalhando à pressão atmosférica, representada, de maneira geral, pela figura 17.

Diversas unidades de RRQ para combustíveis gasosos podem ser encontradas na literatura, desde as unidades de 10 kW localizadas na Universidade Chalmers e Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & Diego, 2012), até a planta-piloto de 140 kW localizada na Universidade de Viena, na Áustria (Luo, et al., 2018). Para avaliar a operação industrial do RRQ, grupos de pesquisa da Suécia, Espanha, Austrália e China investigaram o processo em diferentes reatores contínuos, que podem ser projetados de várias maneiras, sendo os de leitos fluidizados circulantes mais vantajosos, já que promovem um melhor contato entre os reagentes e permitem um fluxo controlado de TSO entre os reatores, uma vez definida a velocidade mínima de fluidização.

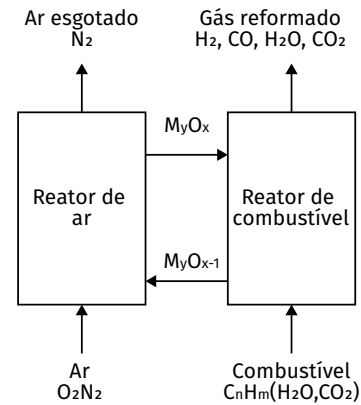


Figura 17: Esquema para RRQ (Luo et al., 2018)

A figura 18 demonstra um esquema geral de unidade de RRQ de leito fluidizado circulante para reforma de combustíveis líquidos.

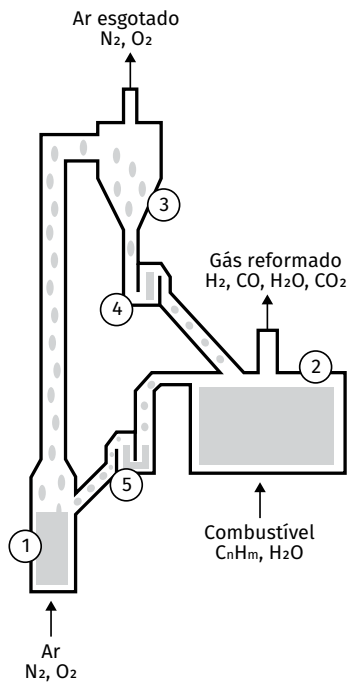


Figura 18: Unidade de RRQ: (1) reator de ar, (2) reator de combustível, (3) e (4) ciclone para separação de partículas e (5) Loop Seal (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & Diego, 2012)

De acordo com os estudos feitos nas unidades citadas, os resultados mostraram que o RRQ apresenta eficiência superior à da tecnologia convencional de reforma a vapor com captura de CO₂, utilizando a lavagem com amina. A maior eficiência do processo está atrelada às condições operacionais e, principalmente, ao TSO utilizado, obtendo conversões acima de 81% a temperaturas de até 1200°C (Luo et al., 2018). Dessa forma, a escolha do TSO é considerada um dos componentes mais importantes do processo, tornando-se um marco na técnica. Entretanto, para obter êxito, algumas propriedades precisam ser consideradas (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & Diego, 2012; Carvalho, 2012; Luo et al., 2018):

- Alta reatividade com o combustível e com o ar;
- Elevada resistência à fragmentação e ao atrito, bem como baixa tendência a aglomeração;
- Baixo custo de produção e menores problemas ambientais;
- Deposição de carbono insignificante;

- Característica fluidizável e estável sob repetidos ciclos de redução/oxidação a altas temperaturas.

Diferentes metais de transição e seus óxidos correspondentes têm sido investigados na literatura para transportadores sólidos de oxigênio, principalmente: cobre, cádmio, níquel, manganês, ferro e cobalto.

Slinn et al. (2008) examinaram a viabilidade da reforma da glicerina com platina e alumina como TSO. As condições foram 880°C; 0,12 mol/min glicerol por kg de catalisador e razão de 2,5 vapor/carbono. Após vários dias de operação, houve 2% da carga depositada como carbono (COQUE). Nesse estudo, foi constatado que o rendimento da reforma da glicerina obtida do biodiesel é menor quando comparado ao glicerol puro em função das impurezas, principalmente os ácidos graxos, pois são mais propensos a formar COQUE.

O comportamento dos TSOs Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ para a reforma a vapor de glicerol foi estudado nas condições de 900°C e razão água/glicerol de 9:1. A conversão em produtos gasosos foi de 94%, com seletividade para o H₂ de 80%. Os resultados mostraram que a seletividade de Ni/CeO₂/Al₂O₃ foi superior à do Ni/Al₂O₃. A comparação do Ni com outros catalisadores também foi estudada, apresentando conversões por material na seguinte ordem: Ni>Ir>Pd>Rh>Pt>Ru, enquanto a seletividade do H₂ foi na ordem Ni>Ir>Ru>Pt>Rh>Pd (Adhikari, Fernando, & Haryanto, 2007).

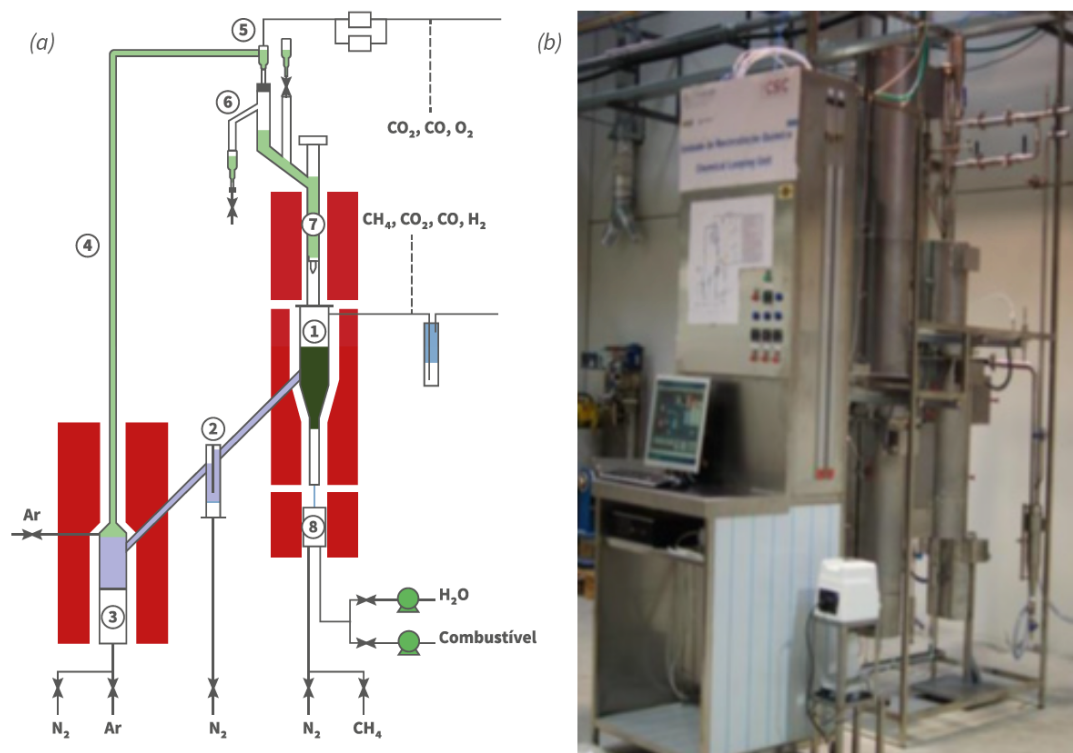
TSOs comerciais que apresentam baixo custo também foram estudados. A produção de H₂ e CO por reforma catalítica a vapor do glicerol foi testada com catalisadores a base de Ni/Mg/Al, Ni/Cu/Al, Ni/Cu/Mg, Ni/Mg, Ni/Al, em reatores de leito fixo, sob pressão atmosférica, em uma faixa de temperatura de 450–650°C. Os principais produtos gasosos obtidos na reforma do vapor de glicerol foram H₂, CO₂, CO e CH₄, e a geração de H₂ e CO₂ está fortemente dependente da temperatura. A conversão de glicerol também é maior que 95% em temperaturas superiores a 500°C. Também foi constatado que há uma desativação progressiva do TSO devido à formação de COQUE, acompanhada por uma diminuição da conversão para produtos gasosos (Chao et al., 2013; Lin, 2013; Wang et al., 2013).

No Brasil, a única unidade voltada ao processo RRQ em escala piloto está instalada no Laboratório de Processamento do Gás (LPG) do SENAI-DR/RN, com a capacidade de 900W, a qual foi fruto de pesquisas realizadas desde 2008 em colaboração com Dr. Juan Adánez, do ICB/CSIC – Instituto de Carboquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas situado em Zaragoza, na Espanha. A unidade foi projetada, montada e operacionalizada no ICB/CSIC juntamente com colaboradores do LPG.

A figura 19(a) demonstra o esquema da planta-piloto da unidade RRQ de combustíveis líquidos e 19(b) o registro fotográfico da mesma:

Figura 19: (a) Esquema e (b) Registro fotográfico da Unidade RRQ para combustíveis líquidos do LPG-ICB/CSIC

Estudos realizados pelo LPG na RRQ usando combustíveis líquidos leves (heptano e etanol)



e TSO com 18% de níquel suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, fornecido pelo ICB/CSIC, buscaram demonstrar a viabilidade técnica do aumento da carga carbônica em relação aos combustíveis gasosos, vislumbrando a utilização de combustíveis mais pesados, como resíduos industriais, por exemplo a glicerina, visto que, atualmente, o grande desafio tecnológico em processos de RRQ é o uso de novos combustíveis com potencial para a tecnologia.

Os estudos realizados no LPG mostraram baixíssimas concentrações de CO_2 (0,01%) e CO (0,02%) na saída do reator de oxidação nos experimentos com etanol, e no caso do heptano não houve detecção desses componentes. Isso mostra que as condições experimentais empregadas foram eficientes para evitar a deposição de carbono, porque, ao aumentar a concentração de água na carga reacional, o equilíbrio da reação de gaseificação de carbono com água foi deslocado para a direita, no sentido de formação de CO e H_2 . Além disso, essas reações são endotérmicas, sendo favorecidas a temperaturas superiores a 850°C .

Também foi observado que, quando o processo é realizado com uma relação molar de oxigênio transferido/combustível baixa, a produção de gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$) fica muito favorecida. Dessa forma, foi comprovado que, a partir da definição adequada das quantidades estequiométricas de oxigênio, é possível conduzir a reação para a formação de gás de síntese, nas proporções a serem pretendidas.

Os estudos realizados sobre os processos de recirculação química para reforma da glicerina têm demonstrado várias vantagens, tais como:

- Na combustão da glicerina, não ocorre a liberação de acroleína, composto cancerígeno, tendo em vista que a temperatura da reação está acima de 550°C ;
- Não há necessidade de unidade de separação de O_2 do ar atmosférico no processo;
- É possível aproveitar o N_2 gerado na saída do reator de oxidação para troca de calor através da integração com outros processos industriais;

- O efluente gasoso dos reatores de leito fluidizado emitido a temperaturas elevadas (cerca de 1100°C) pode ser aproveitado para geração de calor consumido no próprio processo, tornando-o autotérmico;
- É produzido gás de síntese com baixa concentração de CO₂ e consequente captura desse gás sem penalidades energéticas;
- A formação de NO_x é evitada porque o O₂ do ar atmosférico é capturado pelo TSO, desfavorecendo o equilíbrio da reação de formação de NO_x, e a temperatura do processo é menor que 1400°C.

Além das vantagens citadas acima, o RRQ é uma alternativa interessante para a síntese de Fischer-Tropsch, importante processo industrial onde o gás de síntese com uma relação H₂/CO de 2 é desejada (Luo et al., 2018), sendo adequada para a produção de combustíveis, como o QAV sintético.

2.8 Síntese por Fischer-Tropsch

O processo de síntese de Fischer-Tropsch é considerado fundamental para converter gás de síntese em combustíveis líquidos ou outros produtos de maior valor agregado. Os pesquisadores alemães Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram este método em 1922, ficando conhecido como a síntese de combustíveis líquidos a partir do carvão, com malhas de ferro alcalinizadas a 400 °C, sob alta pressão.

Essa é uma tecnologia versátil, pois pode produzir uma variedade de combustíveis líquidos sintéticos. Os combustíveis sintéticos via Fischer-Tropsch apresentam algumas vantagens, como atender as especificações técnicas da legislação vigente para combustíveis sintéticos e ser compatíveis com os motores existentes nos veículos, sem precisar alterá-los. Para o QAV sintético é um parâmetro fundamental, pois, para ser comercializado, precisa ser do tipo drop in, conforme já discutido neste relatório.

Os principais parâmetros a serem definidos na tecnologia são temperatura e pressão, pois interferem diretamente na seletividade dos produtos formados. As pressões, geralmente, variam na faixa de 10 a 40 bar e, para a temperatura, existem duas opções bem definidas (Carvalho, 2014):

- **Síntese de Fischer-Tropsch a Baixas Temperaturas (LTFT)**

A síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas, geralmente conduzidas entre 200°C e 240°C, usando ferro ou cobalto como catalisador, é mais aplicada à produção de hidrocarbonetos de cadeias longas, favorecendo a formação de frações líquidas e sólidas (graxas). A temperatura, neste caso, depende do tipo de catalisador usado (Fe ou Co), mas precisa ser inferior a 250°C, a fim de minimizar a produção de metano e maximizar a seletividade para hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O processo LTFT favorece a produção de óleo diesel com número de cetano elevado, gerando um produto de alta pureza.

- **Síntese de Fischer-Tropsch a Altas Temperaturas (HTFT)**

A síntese de Fischer-Tropsch a altas temperaturas acontece entre 300°C e 350°C e, geralmente, utiliza catalisadores à base de ferro. Esta reação é utilizada para a obtenção de compostos de baixo peso molecular. Devido à maior temperatura de reação, os hidrocarbonetos produzidos são na faixa de C3-C5 e apresentam um maior número de ramificações, podendo ocorrer reações secundárias em função das altas temperaturas, favorecendo a formação dos compostos oxigenados.

O interesse pelos processos gas-to-líquid (GTL), coal-to-líquid (CTL) e biomass-to-líquid (BTL) que usam a etapa de síntese de Fischer-Tropsch tem aumentado e já existem várias plantas comerciais explorando os processos de CTL e GTL. Já o caso do processo de BTL usando a biomassa ainda está em desenvolvimento devido aos grandes custos de investimento requeridos, à ainda baixa disponibilidade das matérias-primas e à baixa densidade de energia da biomassa, entre outras razões (Campanario & Ortiz, 2017), sendo de grande importância o uso de resíduos, como resíduos industriais, para ampliar a competitividade desse processo.

Comercialmente, a única empresa a utilizar a síntese de Fischer-Tropsch, no caso o CTL, é a SASOL, uma grande indústria petroquímica sul-africana. No entanto, a tecnologia apresenta grande potencial para os combustíveis líquidos que substituem os combustíveis fósseis, como o QAV sintético, que pode ser misturado em até 50% com o querosene de aviação (Jet-A1), de acordo com a legislação vigente e já exposta neste relatório.

A mesma rota pode ser usada a partir de biomassa ao invés de carvão ou gás pelo processo BTL, porém, existem problemas para a aplicação industrial, como a produção de gás de síntese com qualidade suficiente, matéria-prima adequada (biomassa), entre outros (Chiaramonti, Prussi, Buffi, & Tacconi, 2014).

O processo BTL ocorre em quatro etapas:

1. Produção de gás de síntese, onde a mistura de hidrogênio e monóxido de carbono para obtenção do QAV sintético deve ter uma razão H₂ e CO de 2:1 (Neuling & Kaltschmitt, 2015).
2. Remoção de compostos indesejados, como CO₂, e outras possíveis impurezas presentes na corrente do gás de síntese.
3. Processo de síntese de Fischer-Tropsch, onde são obtidos os principais hidrocarbonetos, preferencialmente de cadeia linear. A composição do produto irá variar de acordo com a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, o catalisador e as condições do processo.
4. Separação dos produtos, onde são aplicados os processos de craqueamento e reorganização das cadeias longas de alguns dos átomos (isomerização), de acordo com as propriedades desejadas (Araujo, 2014), conforme o esquema demonstrado na figura 20.

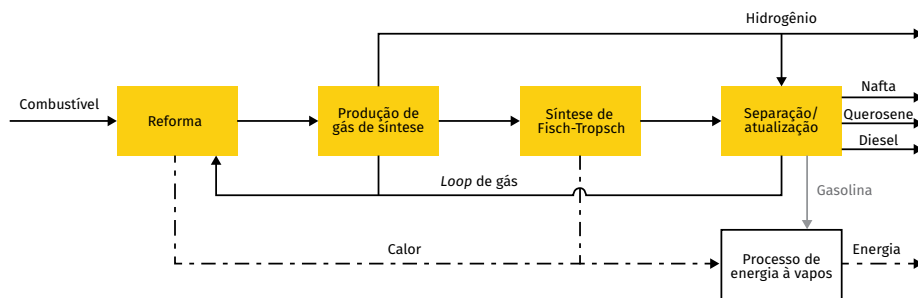
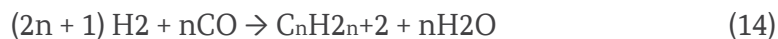


Figura 20: Esquema de um processo BTL (Neuling & Kaltschmitt, 2015)

Resumindo, o processo consiste em converter gás de síntese (CO e H₂), que pode ser produzido pela gaseificação da biomassa ou outros processos, para combustíveis líquidos, que são hidrocarbonetos de cadeia linear. A faixa de hidrocarbonetos produzida depende das condições do catalisador, da pressão e da temperatura do processo (Hari, Yaako, & Narayanan, 2015).

O combustível de aviação sintético produzido pelo processo Fischer-Tropsch apresenta propriedades semelhantes às daquele produzido por combustíveis fósseis, caracterizados pela ausência de enxofre e compostos aromáticos, resultando em uma queima limpa e favorecendo a mitigação dos gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa por se caracterizar no tipo drop in, conforme requerido na legislação vigente.

As Equações 14 e 15 são as principais reações para a produção de alcanos de cadeia linear e olefinas pela síntese de Fischer-Tropsch (Farias, 2007).



A Equação 16 é a reação paralela para a produção de álcoois, aldeídos e outros compostos orgânicos oxigenados, classificados como produtos secundários do processo.



A Equação 17 representa a reação de deslocamento de água a gás (WGS) no sistema de síntese de Fischer-Tropsch, o qual apresenta algumas funções reguladoras para essa reação.



A Equação 18 é a reação para gerar metano e a Equação 19 é a reação de produção do coque. Ambas devem ser evitadas no processo de BTL.



2.8.1 Mecanismo da Síntese por Fischer-Tropsch

Consiste em uma reação de polimerização, gerando produtos com variados pesos moleculares, através da distribuição de Anderson-Schulz Flory (ASF), cujo mecanismo está representado na figura 21 (Souza, 2010):

Os mecanismos mais usuais para a síntese de Fischer-Tropsch, de acordo com a literatura, são: carbeno, hidroxicarbeno e inserção de CO, abaixo descritos (Carvalho, 2014; Hari, Yaako, & Narayanan, 2015; Souza, 2010).

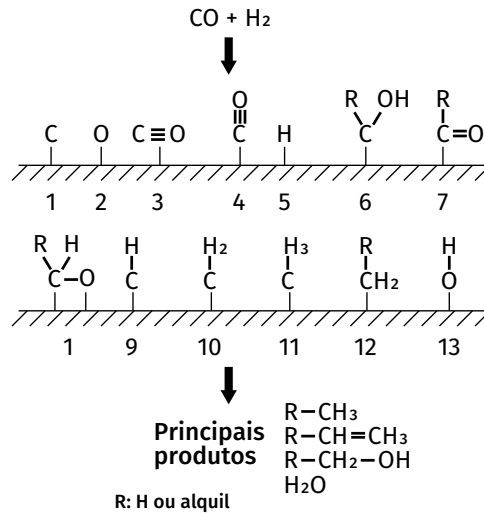


Figura 21: Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch (Souza, 2010)

2.8.1.2 Mecanismo de Carbeno

São formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. (Souza, 2010), conforme a figura 22:

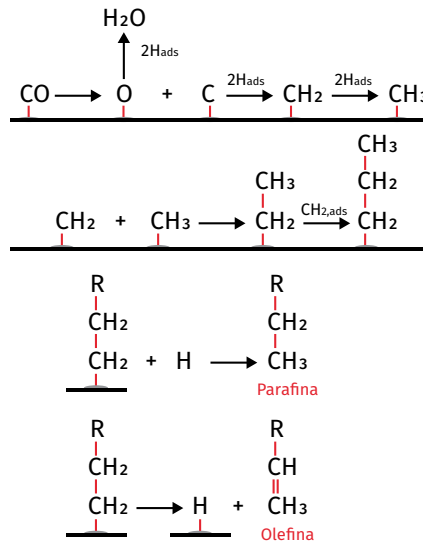


Figura 22: Mecanismo do carbeno (Carvalho A., 2014)

2.8.1.2 Mecanismo de Hidroxicarbeno

Ocorre crescimento da cadeia através da reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno (CHOH adsorvidas) com a eliminação de água, com formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos através da eliminação do grupo OH pelo hidrogênio (Souza, 2010), demonstrado na figura 23:

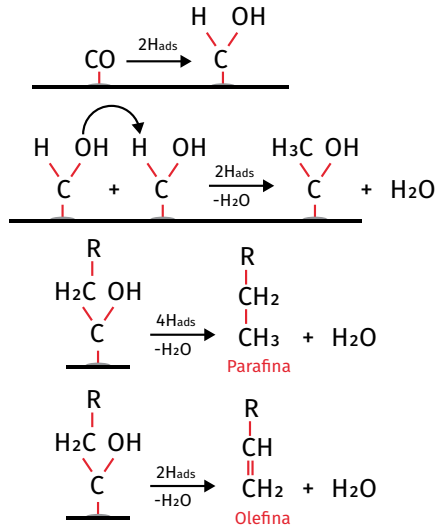


Figura 23: Mecanismo do hidroxicarbono (Carvalho A., 2014)

2.8.1.3 Mecanismo de Inserção do Monóxido de Carbono

Para esse mecanismo, há o crescimento da cadeia pela adição do carbonil adsorvido na ligação metal-alquila, obtendo como produtos os álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos (Souza, 2010), demonstrado na figura 24:

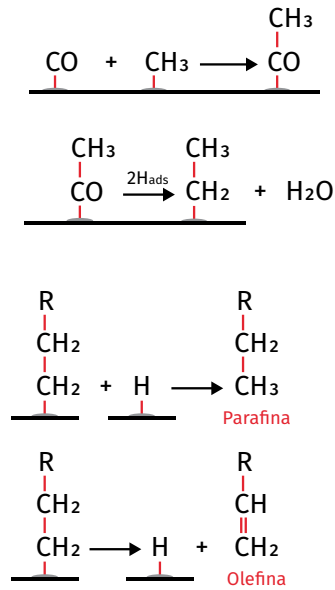


Figura 24: Mecanismo de inserção de CO (Carvalho A., 2014)

3 Tecnologia Recomendada

A produção de gás de síntese usando como matéria-prima um subproduto do biodiesel, como é o caso da glicerina, pode ser um vetor de retomada na valorização da própria glicerina, assim como auxiliar na sua destinação dentro de um propósito alinhado com as mudanças climáticas e a ampliação de alternativas para reduzir o consumo de combustíveis provenientes de fontes fósseis. Ou seja, esta rota pode ser importante para a produção de combustíveis alternativos verdes, agregando valor à glicerina e consequentemente à cadeia produtiva do biodiesel.

O processo RRQ contribui com a redução de consumo energético, tendo em vista que não há necessidade de uma unidade de separação de O₂ do ar atmosférico, e diminui os passivos ambientais pela facilidade com que o CO₂ pode ser capturado sem penalidades energéticas e pela não formação de compostos do tipo NO_x. Além disso, o RRQ é uma alternativa interessante para a síntese de Fischer-Tropsch, onde o gás de síntese deve ser obtido em uma relação H₂/CO de 2.

Dessa forma, o processo de reforma da glicerina, o qual foi muito mais estudado no quesito de produção de H₂, por apresentar muitas reações em paralelo que minimizam a sua seletividade para gás de síntese, parece ter encontrado a tecnologia de RRQ como alternativa para ter maior controle na seletividade de obtenção do gás de síntese, conforme os benefícios apresentados neste relatório.

Neste sentido, recomendamos o desenvolvimento de um projeto onde essa tecnologia possa ser testada e verificada como alternativa para produzir gás de síntese a partir de glicerina com contribuições ambientais significativas com relação à facilidade de capturar o CO₂ e não precisar de uma unidade de separação de N₂/O₂ adicional, minimizando os gastos energéticos e os passivos ambientais para isto.

Outro estudo que deve ser avaliado em paralelo seria o desenvolvimento de sistemas catalíticos modulares para realizar a síntese de Fischer-Tropsch com foco na obtenção do QAV Sintético usando o gás de síntese proveniente da glicerina.

4 Conclusão

Este relatório apresentou uma revisão da literatura relacionada à utilização da glicerina, com o intuito de aproveitar o resíduo industrial da produção do biodiesel, uma vez que esse co-produto é um dos principais gargalos para viabilizar a produção desse combustível renovável, direcionando a sua conversão para a produção de QAV sintético.

Os principais aspectos aqui tratados foram:

1. Visão geral sobre a importância do uso de combustíveis alternativos sintéticos em substituição parcial ou total aos combustíveis fósseis;
2. Legislação vigente e incentivos através de políticas públicas nacionais para a produção de combustíveis sintéticos, principalmente o QAV;
3. Características físico-químicas das matérias-primas e produtos gerados nos processos para obtenção do gás de síntese a partir da glicerina;
4. Tecnologias convencionais de geração de gás de síntese, enfatizando a tecnologia de uso industrial e a conversão da glicerina;
5. Comparação entre as técnicas, com ênfase nas vantagens e desvantagens dos principais processos;
6. Tecnologia alternativa de geração do gás de síntese a partir da glicerina com o intuito de minimizar/sanar os problemas encontrados nas tecnologias convencionais;
7. Geração de produtos a partir do gás de síntese, com foco na síntese de QAV sintético, pela síntese Fischer-Tropsch;
8. Recomendação de tecnologia, a partir dos aspectos discutidos nesta revisão, para a conversão da glicerina em gás de síntese, a fim de produzir QAV sintético.

5 Bibliografia

Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & Diego, L. F. (2012). Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38.

Adhikari, S., Fernando, S., & Haryanto, A. (2007). Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 129.

ANP. (02/12/2009). RANP 37 - 2009. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2009/dezembro&item=ranp-37--2009>. Acesso em 31/08/2018.

ANP. (08/12/2014). RANP 64-2014. Disponível em ANP: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>. Acesso em 03/09/2018.

Araujo, P. H. (2014). Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*). Dissertação de Mestrado da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BiodieselBr. (27/01/2006). O que é biodiesel. Disponível em BiodieselBr: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>. Acesso em 04/05/2018.

Blicec, J., Affouard, F., Bordat, P., Lerbret, A., & Descamps, M. (22/08/2005). Molecular dynamics simulations of glycerol glass-forming liquid. *Chemical Physics*, 317, pp. 253–257.

Boni, L. A. (2008). Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel. Dissertação de mestrado, Universidade Luterana do Brasil, Canoas (RS).

Campanario, F., & Ortiz, F. G. (2017). Techno-economic assessment of bio-oil aqueous phase-to-liquids via Fischer-Tropsch synthesis and based on supercritical water reforming. *Energy Conversion and Management*, 154.

Carvalho, A. (2014). Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena (SP).

Carvalho, F. C. (2012). Transportadores sólidos de oxigênio à base de cobre para a tecnologia de recirculação química. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

César, A., Coronado, C. J., & Jr, J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27.

Chao, W., Binlin, D., Chen, H., Song, Y., Xu, Y., Du, X., . . . Tan, C. (2013). Renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni/CuAl, Ni/CuMg, Ni/Mg catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38.

Chiaramonti, D., Prussi, M., Buffi, M., & Tacconi, D. (2014). Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Applied Energy*, 136.

CTGAS-ER. (2017). Projeto: Produção de H₂ com captura de CO₂, por reforma de combustíveis líquidos leves (etanol e nafta) usando carreadores sólidos de oxigênio. Relatório final, CTGAS-ER, Natal.

eCycle. (5/08/2018). O impacto ambiental do transporte aéreo. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/1315-o-impacto-ambiental-do-transporte-aereo.html>. Acesso em 26/07/2018.

Embrapa. (12/06/2015). Matérias-primas oleaginosas para a produção de bioquerosene – oportunidades e desafios. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3344909/artigo-materias-primas-oleaginosas-para-a-producao-de-bioquerosene--oportunidades-e-desafios>. Acesso em 23/07/2018.

Farias, F. E. (2007). Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Ferreira, M. d. (2009). Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Fogaça, J. (2018). Manual da Química. (Pilha). Disponível em: <https://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-organica/reacao-saponificacao.htm>. Acesso em 31/07/2018.

Gervajio, G. C. (2005). Fatty acids and derivatives from coconut oil (Vol. 6). (J. W. Sons, Ed.). Disponível em http://media.wiley.com/product_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf. Acesso em 05/09/2018.

Grupo de Pesquisa em Bioenergia. (s.d.). Tecnologias de aproveitamento. Disponível em: <http://www.iee.usp.br/gbio/?q=livro/tecnologias-de-aproveitamento>. Acesso em 02/08/2018.

Hari, T. K., Yaako, Z., & Narayanan, N. (2015). Aviation biofuel from renewable resources: routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (pp. 1234-1244).

Heidenreich, S., & Foscolo, P. U. (2015). New concepts in biomass gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 46.

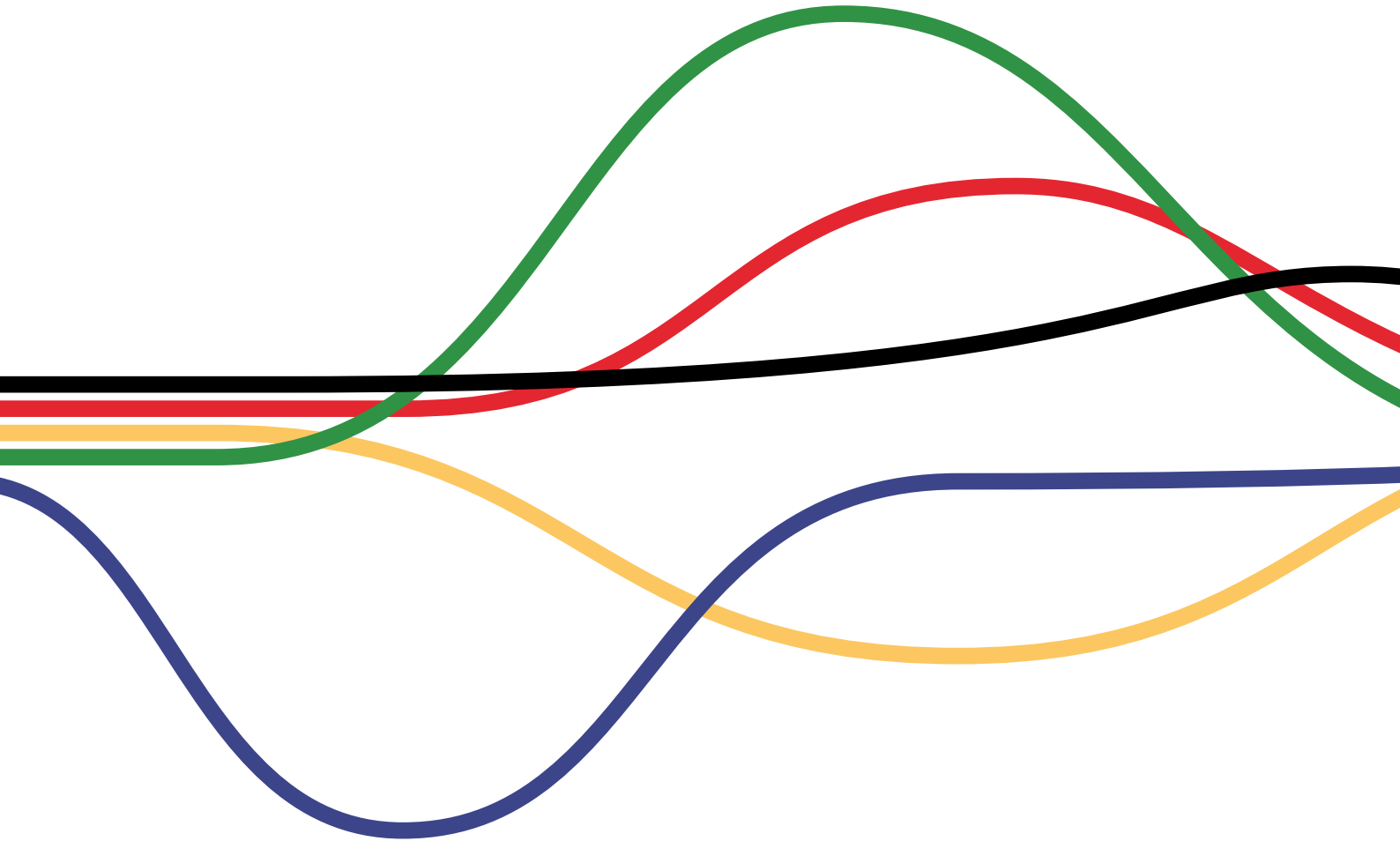
Janajreh, I., Raza, S. S., & Valmundsson, A. S. (2013). Plasma gasification process: Modeling, simulation and comparison with conventional air gasification. *Energy Conversion and Management*, 65.

Katryniok, B., Paul, S., Belliere-Baca, V., Rey, P., & Dumeignil, F. (2010). Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, 12.

Leal, A., Soria, M., & Madeira, L. (2016). Autothermal reforming of impure glycerol for H₂ production: Thermodynamic study including in situ CO₂ and/or H₂ separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41.

- Lin, Y.-C. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38.
- Liu, S.-K., & Lin, Y.-C. (2012). Autothermal Partial Oxidation of Glycerol to Syngas over Pt, LaMnO₃, and Pt/LaMnO₃Coated Monoliths. *Industrial Engineering Chemistry. Res.*, 51, p. 16278–16287.
- Luo, M., Yi, Y., Wang, S., Wang, Z., Du, M., Pan, J., & Wang, Q. (2018). Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81.
- Marçon, R. O. (2010). Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins. Palmas, Tocantins, Brasil.
- Mendes, D. B., & Serra, J. C. (2012). Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. *Revista Liberato*, 13.
- Menezes, J. P., Manfro, R. L., & Souza, M. M. (2018). Hydrogen production from glycerol steam reforming over nickel catalysts supported on alumina and niobia: Deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Moldenhauer, P., Rydén, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2012). Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9.
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & César, A. d. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88.
- Mudança do Clima. (2018). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em 20/07/2018.
- Nascimento, F. E., & Souza, A. C. (2014). Aspectos do gliderol disponível comercialmente para geração de energia. *Eneplex*.
- Neuling, U., & Kaltschmitt, M. (2015). Conversion routes for production of biokerosene. *Bio-mass Conversion Bioreference*, 5, pp. 367–385.
- Neuling, U., & Kaltschmitt, M. (2018). Techno-economic and environmental analysis of aviation biofuels. *Fuel Processing Technology*, 171.
- Ortiz, F. G., Ollero, P., & Serrera, A. (2011). Thermodynamic analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36.
- Rennard, D. C., Kruger, J. S., Michael, B. C., & Schmidt, L. D. (2010). Long-time behavior of the catalytic partial oxidation of glycerol in an autothermal reactor. *Industrial Engineering Chemistry. Res.*, 49, pp. 8424–8432.

- Rydén, M., & Anders Lyngfelt, T. M. (2006). Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel*, 85.
- Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., & Ferracin, R. J. (2016). Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58.
- Silva, J. M., Soria, M., & Madeira, L. M. (2016). Steam reforming of glycerol for hydrogen production: Modeling study. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1408-1418.
- Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., & Andrews, J. (2008). Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology*, 99.
- Souza, J. R. (Julho de 2010). Síntese de Fischer-Tropsch sobre perovskitas $\text{La}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-x}$. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- Sutar, P. N., Vaidya, P. D., & Rodrigues, A. E. (2010). Glycerol-reforming kinetics using a Pt/C Catalyst. *Chemical Engineering Technology*, 33.
- UBRABIO. (2016). *Combustíveis Sustentáveis de Aviação: Uma realidade em curto prazo*. Brasília.
- UBRABIO. (2018). Disponível em: <https://ubrablo.com.br/2018/08/06/senado-analisa-aumento-do-percentual-de-biodiesel-adicionado-ao-oleo-diesel/>. Acesso em 07/08/2018.
- Vaidya, P. D., & Rodrigues, A. E. (2009). Glycerol Reforming for hydrogen production: a review. *Chemical Engineering Technology*, 32.
- Valliyappan, T., Bakhshi, N. N., & Dalai, A. (2008). Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syngas. *Bioresource Technology*, 99, pp. 4476–4483.
- Veiga, S., Faccio, R., Segobia, D., Apestegua, C., & Bussi, J. (2017). Hydrogen production by crude glycerol steam reforming over NiLaTi mixed oxide catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, p. 30525 e 30534.
- Vieira, S. S. (2011). Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dissertação de mestrado, Universidade de Lavras, Lavras (MG).
- Wang, C., Dou, B., Chen, H., Song, Y., Xu, Y., Du, X., ... Tan, C. (2013). Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Mg-Al based catalysts in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 220.
- Wang, W. (2010). Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*, 91.
- Yoon, S. J., Yun, Y. M., Seo, M. W., Kim, Y. K., Ra, H. W., & Lee, J.-G. (2013). Hydrogen and syngas production from glycerol through microwave plasma gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38.



Por ordem do



Ministério Federal
do Meio Ambiente, Proteção da Natureza
e Segurança Nuclear

Por meio da:

giz

Deutsche Gesellschaft
für Internationale
Zusammenarbeit (GIZ) GmbH



DLR

SECRETARIA DE
EMPREENDEDORISMO
E INOVAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL

da República Federal da Alemanha