



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

JOSÉ CLEITON DA SILVA ALVES

**MEDIDAS DA EMISSÃO DE POLUENTES E DA EFICIÊNCIA NA
COMBUSTÃO ASSISTIDA DO GLICEROL RESIDUAL DE
BIODIESEL**

**FORTALEZA – CEARÁ
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JOSÉ CLEITON DA SILVA ALVES

MEDIDAS DA EMISSÃO DE POLUENTES E DA EFICIÊNCIA NA
COMBUSTÃO ASSISTIDA DO GLICEROL RESIDUAL DE BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Físicas Aplicadas.

Orientador: Prof. Dr. Lutero Carmo de Lima

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Sales de Ávila Cavalcante

FORTALEZA – CEARÁ
2010

A474m Alves, José Cleiton da Silva.

Medidas da emissão de poluentes e da eficiência na
combustão assistida do glicerol residual de biodiesel /
José Cleiton da Silva Alves – Fortaleza, 2010.

87p; il.

Orientador: Prof. Dr. Lutero Carmo de Lima

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Sales de Ávila
Cavalcante

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas
Aplicadas) - Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia.

1. Biodiesel. 2. Glicerol. 3. Combustão. I. Universidade
Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

CDD: 574

JOSÉ CLEITON DA SILVA ALVES

MEDIDAS DA EMISSÃO DE POLUENTES E DA EFICIÊNCIA NA
COMBUSTÃO ASSISTIDA DO GLICEROL RESIDUAL DE BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Físicas Aplicadas.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lutero Carmo de Lima (Orientador)
Universidade Estadual do Ceará - UECE

Prof. Dr. Francisco Sales de Ávila Cavalcante (Co-orientador)
Universidade Estadual do Ceará - UECE

Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte
Universidade de Fortaleza - UNIFOR

Prof. Dr. João Manoel Dias Pimenta
Universidade de Brasília - UNB

*A Deus.
A minha esposa Sâmia.
A meus Pais e irmãos.
A meu amigo Ranieri Memória
(in memorian).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus Pais, Augusto e Elenir, pelo amor, carinho e por ter me dado a orientação certa na estrada da vida.

Agradeço a minha amada esposa Sâmia, pelo companheirismo, carinho e por estar ao meu lado em todas as etapas desse trabalho.

Agradeço a meus sogros, Antônio e Sônia, que nos ajudou a cuidar de nossa filha querida, Letícia, proporcionando maior tempo para a rápida finalização desse trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Lutero Carmo de Lima, pela orientação e pelo incentivo fundamental para conclusão desse trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Francisco Sales de Ávila Cavalcante pela co-orientação e apoio logístico e ao Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte pela colaboração ao longo das atividades.

Agradeço aos colegas Francisco Cavalcante Junior e Joel Silva Moreira pela colaboração e ajuda durante os ensaios práticos para execução desse trabalho.

Agradeço aos Professores Dr. Carmona, Dr. Fernando Ramalho, Dr. Emerson e aos colegas do mestrado, Bruno, Ingrid, Alexandra, André, Hans, Rubéria, Facundo, Débora, Rodrigo, Dayane, Daniele e a toda qualquer pessoa que de alguma forma colaborou para a conclusão desse trabalho.

Agradeço a Petrobras biocombustíveis, em especial a pessoa de Francisco de Assis Costa Bezerra, gerente da usina de biodiesel de Quixadá, pelo fornecimento dos insumos e dos dados fundamentais para a realização dessa dissertação.

Agradeço a UECE, a coordenação do MACFA e a todos os funcionários pelo apoio institucional.

*“Um pouco de ciência nos afasta de
Deus. Muito nos aproxima.”
(Louis Pasteur)*

RESUMO

Com o aumento da produção mundial de biocombustíveis, em especial o biodiesel, um excesso de glicerol está sendo gerado em todo o mundo. Isso tem ocasionado a queda brusca do preço desse composto no mercado mundial. Muito se tem pensado em um destino para esse resíduo, já que não se pode lançar o mesmo de qualquer forma ao meio ambiente. Uma das saídas seria aproveitar seu poder calorífico através de sua combustão, essa energia poderia ser usada no próprio processo de produção do biodiesel, seja na produção de energia elétrica ou na geração de calor, incrementando valor a produção de biodiesel. Porém algumas características peculiares do glicerol dificultam sua queima, dentre elas está seu elevado ponto de ignição, em torno de 370 °C, sua alta viscosidade e a emissão de compostos tóxicos como a acroleína, aldeído muito prejudicial à saúde do ser humano. Com isso, para se realizar uma queima segura, faz-se necessário o controle e monitoramento dessa queima. E é baseado nesses argumentos que esse trabalho objetiva realizar a análise dos gases emitidos durante a queima do glicerol residual de biodiesel. Para isso foi desenvolvido uma câmara de combustão composta por um queimador atmosférico de GLP de 2,5 kW de potência. Um analisador de gases foi utilizado para realizar as medidas dos parâmetros de combustão para cinco vazões pré-determinadas de glicerol, até 0,12 litro por hora. Dentre os principais parâmetros e poluentes presentes nos gases de exaustão estão: oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO), temperatura dos gases de exaustão, excesso de ar, eficiência de combustão e óxidos de nitrogênio (NO_x). Ao fim dos experimentos foi observada a elevação da temperatura dos gases de exaustão de aproximadamente 120 até 166 °C, com o aumento da vazão de glicerol, indicando um incremento de energia ao sistema. A queima mais eficiente, de 90,3%, foi obtida na vazão de 0,12 l/h, enquanto que a menor eficiência, de 88,7%, ocorreu na vazão de 0,06 l/h. Uma grande vantagem observada com a queima de glicerol é a queda significativa das emissões de NO_x que reduziram de 23 para aproximadamente 4 ppm com a adição de glicerol a queima assistida de GLP.

Palavras-chave: Biodiesel. Glicerol. Combustão.

ABSTRACT

With increased global production of biofuels in particular biodiesel, an excess of glycerol is being generated worldwide. This has caused a sharp drop in the price of this compound in the world market. Much thought has been given to a destination for this residue, since no one can lay it in the environment and one of the alternatives be to use would its calorific value by combustion. This energy could be used in the production process of biodiesel in order to produce electricity or heat. But some peculiar characteristics of glycerol hinder its burning. Among them is its high ignition point, around 370 ° C, its high viscosity and the emission of toxic compounds such as acrolein, aldehydes very harmful to humans health. With this is more than necessary to monitor and control such burning. It is on these arguments that this work aims to study the efficiency and gases emitted during the burning of residual glycerol from biodiesel. For this it was developed a combustion chamber with a LPG atmospheric burner of approximately 2.5 kW of power. To perform measurements of the combustion parameters, it was used a gas analyzer. Were analyzed five pre-determined flows of glycerol, up to 0.12 liters per hour, the main parameters and pollutants in exhaust gases in five, among them are: oxygen (O₂), carbon monoxide (CO), nitrogen oxide (NO), temperature of exhaust gases, excess air, efficiency of combustion and nitrogen oxides (NO_x). At the end of the experiments was observed at increase temperature exhaust gas from about 120 to 166 ° C with the increased flow of glycerol, indicating an increase of the energy to system. The more efficient burning of 90.3% was obtained at a flow rate of 0.12 l / h, while the lowest efficiency, 88.7% occurred at a flow rate of 0.06 l / h. A great advantage observed with the burning of glycerol is the significant reduction in emissions of NO_x that decreased from 23 to about 4 ppm with the addition of glycerol the assisted LPG burning.

Keywords: Biodiesel. Glycerol. Combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura molecular do glicerol.....	18
Figura 2.2	Utilização do glicerol na indústria.....	19
Figura 2.3	Viscosidade dinâmica do glicerol relacionada com a temperatura.....	21
Figura 2.4	Reação química de formação da acroleína.....	23
Figura 3.1	Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	34
Figura 3.2	Produção de oleaginosas no País.....	35
Figura 3.3	Reação de transesterificação.....	36
Figura 3.4	Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	37
Figura 3.5	Energia x tempo de reação.....	40
Figura 3.6	Gráfico energia x tempo de reação.....	43
Figura 3.7	Caldeira com queimador atmosférico.....	47
Figura 3.8	Diagrama de combustão.....	56
Figura 4.1	Forno utilizado.....	62
Figura 4.2	Queimador atmosférico.....	63
Figura 4.3	Diagrama esquemático dos materiais utilizado.....	65
Figura 4.4	Analisador de gás TESTO 330-2 LL.....	67
Figura 4.5	Fluxograma das etapas do processo.....	69
Figura 4.6	Realização de medidas com uso de EPI's.....	70
Figura 5.1	Medidas das temperaturas dos gases de exaustão.....	72
Figura 5.2	Concentração de O ₂ no gás de exaustão nas diversas vazões de glicerol.....	73
Figura 5.3	Valores obtidos de CO ₂ durante as medições.....	74
Figura 5.4	Eficiências obtidas com a combustão do glicerol em cada vazão.....	75
Figura 5.5	Concentração de CO a 6% de O ₂ durante a combustão de glicerol.....	76
Figura 5.6	Varição de CO com o aumento de excesso de ar.....	77
Figura 5.7	Influência do excesso de ar nos valores de CO.....	77
Figura 5.8	Emissão de NO _x a 6% de O ₂	78
Figura 5.9	Emissão de NO _x para a queima de três tipos de combustíveis.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Redução das emissões com a queima do biodiesel.....	32
Tabela 3.2	Características de algumas oleaginosas.....	34
Tabela 3.3	Poderes caloríficos inferior e superior.....	41
Tabela 3.4	Limites de inflamabilidades.....	42
Tabela 4.1	Características físico-químicas do GLP.....	63
Tabela 4.2	Características construtivas do filtro de gás.....	64
Tabela 4.3	Características físico-químicas do glicerol.....	64
Tabela 4.4	Incertezas de medição do analisador de gás.....	68
Tabela 5.1	Parâmetros obtidos de melhor eficiência para cada vazão.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

AGA	<i>American Gas Association</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo
BTU	<i>British Thermal Unit</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EPI	Equipamentos de Proteção Individual
EUA	Estados Unidos da América
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LPG	<i>Liquefied Petroleum Gas</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PPB	Partes por Bilhão
PPM	Partes por Milhão
PTS	Partículas Totais em Suspensão
QAV	Querosene de Aviação

LISTA DE SÍMBOLOS

CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
SO	Óxido de enxofre
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre
SO _x	Óxidos de enxofre
O ₂	Oxigênio
<i>TG</i>	Temperatura dos gases de exaustão
<i>TA</i>	Temperatura ambiente
<i>H</i>	Teor de hidrogênio do combustível
<i>qA</i>	Perdas por chaminé
<i>u</i>	Teor de umidade do combustível
<i>Q</i>	Taxa de energia térmica
<i>C</i>	Poder calorífico do gás
<i>a</i>	Área de secção transversal do orifício de gás do queimador
<i>k</i>	Coefficiente de descarga do orifício
<i>P</i>	Pressão de suprimento de gás
<i>d</i>	Densidade do gás relativa ao ar
<i>λ</i>	Excesso de ar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	JUSTIFICATIVA.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	16
1.3	ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS DA DISSERTAÇÃO.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1	GLICEROL.....	18
2.2	ACROLEÍNA – EFEITOS NOCIVOS.....	22
2.3	COMBUSTÃO E APLICAÇÕES DO GLICEROL – ESTADO DA ARTE.....	25
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	31
3.1	BIODIESEL.....	31
3.1.1	Matérias-primas.....	33
3.1.2	Produção.....	36
3.2	COMBUSTÃO.....	38
3.2.1	Reações de combustão.....	38
3.2.2	Poder calorífico superior e inferior.....	40
3.2.3	Temperatura de inflamabilidade ou de ignição.....	41
3.2.4	Inflamabilidade de gases.....	42
3.2.5	Tipos de chama.....	43
3.2.6	Métodos de avaliação da queima.....	44
3.2.7	Índice de <i>Wobbe</i>.....	44
3.3	QUEIMADORES.....	46
3.3.1	Queimadores atmosféricos.....	46
3.3.2	Queimadores de circulação forçada.....	47
3.4	COMPOSTOS PRESENTES NOS GASES DE EXAUSTÃO.....	48
3.4.1	Dióxido de carbono (CO₂).....	48
3.4.2	Oxigênio (O₂).....	49
3.4.3	Monóxido de carbono (CO).....	49
3.4.4	Óxidos de nitrogênio (NO_x).....	49
3.4.5	Óxidos de enxofre (SO_x)	50
3.4.6	Hidrocarbonetos (C_xH_x).....	50

3.4.7 Particulados.....	51
3.5 MEDIÇÕES E CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE COMBUSTÃO.....	51
3.5.1 Dióxido de carbono (CO₂).....	52
3.5.2 Razão.....	52
3.5.3 Perda por chaminé (q_A).....	52
3.5.4 Eficiência bruta (Ef_{Bruta}).....	53
3.5.5 Eficiência líquida (Ef_{Líquida}).....	54
3.5.6 Óxidos de nitrogênio (NO_x).....	54
3.5.7 Excesso de ar.....	55
3.5.8 Monóxido de carbono não diluído.....	56
3.6 ANÁLISE DE GASES NA COMBUSTÃO DE BIOMASSA.....	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
5 RESULTADOS E ANÁLISES.....	71
5.1 PARÂMETROS DE COMBUSTÃO.....	71
5.2 BREVE ANÁLISE ECONÔMICA DO USO DO GLICEROL.....	80
6 CONCLUSÃO.....	81
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE.....	87

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da produção mundial de biodiesel, um excesso de glicerol esta sendo gerado fazendo com que muitos produtores de biodiesel já não consigam dar um destino adequado para quantidade de glicerol produzida. Isso vem acarretando não só a redução dos preços no mercado mundial de glicerol, mas também gerando preocupações ambientais associadas principalmente ao descarte sem qualquer tratamento do glicerol ao meio ambiente (FERNANDO, 2007). Para se ter uma idéia, volumetricamente, para cada 10 unidades de biodiesel produzido, uma unidade do subproduto glicerol é gerado. Com isso muitos produtores de biodiesel estão preocupados sem saber o que fazer com a grande quantidade de glicerol que está sendo produzido. Sem dúvida uma das saídas mais simples seria realizar sua combustão aproveitando ao máximo seu poder calorífico agregando maior valor a produção mundial do biodiesel.

Uma solução no aproveitamento de todo esse glicerol produzido seria realizar sua queima. Porém a combustão do glicerol não é tão simples, sua alta viscosidade dificulta demasiadamente o processo de escoamento e sua elevada temperatura de ignição também é problemática. Esses entraves podem ser solucionados através de artifícios como pré-aquecimento ou com auxílio da queima de um combustível auxiliar, mas a grande atenção esta voltado para os compostos presentes no gás de exaustão resultantes de sua queima, como CO, CO₂, NO, NO_x, SO, SO_x e principalmente alguns aldeídos como a acroleína, que é tóxico mesmo em concentrações muito baixas.

1.1 JUSTIFICATIVA

Uma das soluções para redução das grandes quantidades de glicerol produzido no mundo seria sua combustão assistida e controlada, onde se pudesse aproveitar sua energia térmica para outros fins, mesmo com a ajuda de um combustível auxiliar como GLP (gás liquefeito de petróleo) ou gás natural. Esse controle pode ser feito analisando inicialmente os gases de exaustão obtidos na combustão de glicerol, realizando medidas para análise dos parâmetros de combustão como CO, CO₂, NO_x, excesso de ar, temperatura dos gases de exaustão, aldeídos, hidrocarbonetos não queimados além da eficiência de combustão. Esses

parâmetros poderiam ser quantificados por um analisador de gases que possui células químicas dedicadas a medida desses parâmetros específicos. Outros compostos, como aldeídos, hidrocarbonetos e outras substâncias tóxicas seriam analisados através de ensaios cromatográficos. Com a análise e estudos dos dados obtidos, pode-se, numa fase posterior, projetar uma câmara a nível industrial para queimar o glicerol de forma a produzir o mínimo de resíduos e substâncias tóxicas a saúde do ser humano.

Com isso uma opção para aproveitamento dessa energia é no próprio processo de produção de biodiesel seja na geração de energia elétrica, produção de vapor ou para fins de aquecimento semelhantemente como ocorre hoje na indústria para o gás natural e o GLP. Isso certamente agregaria maior valor a produção mundial de biodiesel.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a eficiência de combustão e a emissão de poluentes resultantes da combustão assistida do glicerol residual de biodiesel em um forno de combustão experimental de 2,5 kW de potência.

Especificamente pretende-se caracterizar e quantificar os principais parâmetros de combustão como eficiência de combustão, excesso de ar, teor de O_2 , temperatura dos gases de exaustão, emissões de CO, CO_2 , NO e NO_x .

Pretende-se ainda otimizar a queima no forno experimental de combustão e estimar o incremento de energia térmica ao sistema gerado com a inserção do glicerol a queima de GLP.

1.3 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS DA DISSERTAÇÃO

Inicialmente no capítulo 2 é feita uma abordagem sobre o glicerol, suas características físico-químicas e a geração desse resíduo hoje no País. Em seguida são abordadas as características da acroleína e seus efeitos ao ser humano. Esse capítulo é

finalizado com uma revisão de literatura de trabalhos que referenciam a combustão do glicerol e outras aplicações diretas desse resíduo.

Em seguida no capítulo 3 é realizada uma fundamentação teórica sobre biodiesel, combustão e poluentes. Inicialmente é descrito a origem do biodiesel, suas características físico-químicas, fontes de matérias-primas e a forma de processamento para sua obtenção. É realizado um estudo teórico dos principais parâmetros relacionado à combustão, como poder calorífico e ponto de inflamabilidade. Em seguida são abordadas as principais características construtivas de equipamentos utilizados no trabalho, como queimadores, analisadores de gás entre outros. São apresentados também os parâmetros de medição fornecidos pelo analisador de gás assim como as suas formas de cálculo. Por fim, são referenciados trabalhos sobre a combustão de biomassa enfatizando o estudo da emissão de poluentes. Nessa seção priorizou-se o uso de trabalhos que utilizassem analisadores de gases portáteis semelhante ao usado no presente trabalho.

No capítulo 4 é descrito a forma como foi desenvolvido o presente trabalho, sua metodologia e todo o aparato utilizado para a realização dos experimentos. Nesse capítulo, também são descritas às especificações dos equipamentos e dos insumos que foram utilizados no trabalho.

No capítulo 5 é feita uma discussão dos resultados obtidos ao longo do trabalho através de gráficos, os quais são comentados um a um. Ao fim é feita uma breve análise econômica do impacto que a inserção de glicerol causaria nos gastos de uma indústria.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A seguir é feita uma breve revisão de literatura sobre o glicerol, como dados de produção e suas características. É abordado também sobre acroleína, enfatizando seus efeitos nocivos ao ser humano e por fim é apresentado alguns estudos da literatura sobre combustão de glicerol.

2.1 GLICEROL

Co-produto resultante da produção de biodiesel, sua nomenclatura química é propano-1,2,3-triol um composto orgânico pertencente à família do álcool, sua estrutura molecular é apresentada na figura 2.1. É inodoro, higroscópico, viscoso e de sabor adocicado. O glicerol com grau de pureza acima de 95% é também chamado comercialmente de glicerina. Em sua forma bruta possui baixo valor agregado pois pode conter resíduos de metanol, hidróxido de sódio, ácidos graxos, sais, enxofre e outros contaminantes (BARBOSA, 2009). No processamento de cada metro cúbico de biodiesel estimasse a geração de 100 kg de glicerol (PARENTE, 2003).

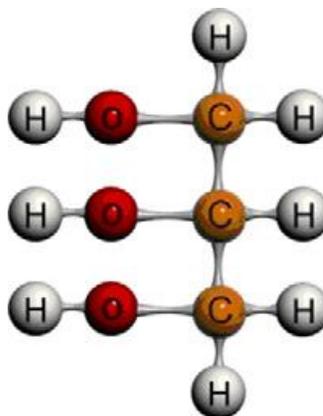


Figura 2.1: Estrutura molecular do glicerol (RAHMAT et al. 2010)

O glicerol foi descoberto pelo pesquisador sueco, Scheele em 1779, a partir de reação de azeite e óxido de chumbo na presença de calor obteve uma substância de sabor

doce. Mais tarde em 1811, um químico francês chamado Michel Eugene Chevrel deu a esse líquido doce o nome de glicerina e posteriormente definido como ácidos graxos (RAHMAT et al. 2010).

É utilizado na indústria de alimentos e bebidas como agente umectante e estabilizante e em misturas anticongelantes devido ser um agente crioprotetor, não permitindo a formação de cristais de gelo em meio aquoso. Na indústria farmacêutica é usado em pomadas, xaropes, anestésicos, supositórios, creme dentais e em cosméticos em gerais. Pode ainda ser utilizado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de dinamite e como amaciante de fibras na indústria têxtil. Na indústria química é largamente utilizado na produção de produtos para limpeza e para a síntese de resinas e ésteres. Na figura 2.2 são apresentados os percentuais de utilização da glicerina na indústria por setor, as indústrias de cosméticos, alimentos e bebidas são as que mais utilizam a glicerina em seus processos.

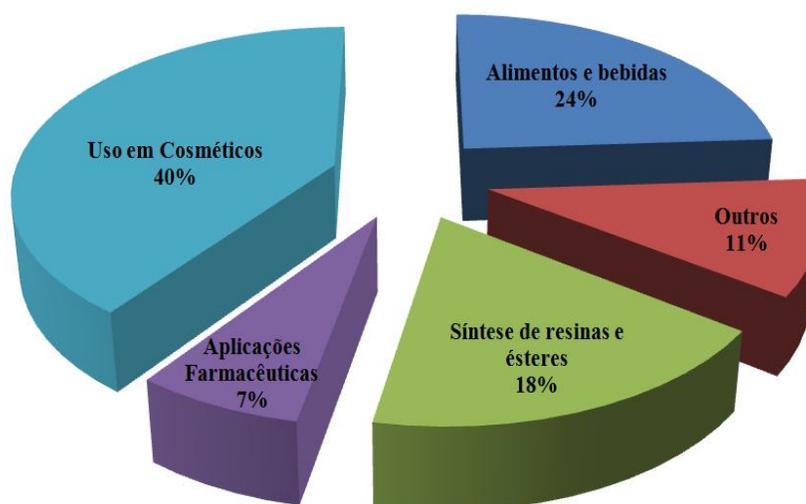


Figura 2.2: Utilização do glicerol na indústria (adaptado de BARBOSA, 2009)

Mesmo com tantas aplicações a geração de glicerol não para de aumentar devido a crescente expansão na produção de biodiesel. Isso já ocasionou o colapso do preço desse residuo. Procura-se agora dar um destino legal para tanto glicerol produzido. Muitas são as

vertentes que buscam soluções para o aproveitamento do glicerol. Estudos como a mistura de glicerol a ração animal, produção de emulsões para fins de aquecimento e mesmo a combustão estão sendo pesquisadas. A combustão do glicerol é bastante promissora uma vez que se pode aproveitar seu poder calorífico, porém a emissão de compostos tóxicos quando o glicerol é aquecido, como a acroleína, requer um monitoramento contínuo.

Com a crescente demanda e produção de biodiesel no Brasil e no mundo toneladas de glicerol são geradas todos os anos, como exemplo em 2008, segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), a produção de biodiesel no País foi de aproximadamente 1,167 milhões de m³, considerando a geração de glicerol numa proporção de 10% da produção de biodiesel tem-se uma geração de aproximadamente 117 milhões de litros de glicerol, segundo a associação brasileira da indústria química (Abiquim) o consumo anual de glicerol em 2008 fechou em torno de 11 milhões de litros, valor bem abaixo do produzido no mesmo período. Isso indica a urgente necessidade de se direcionar a utilização do glicerol para mercados específicos. Nesse ano (2010), com a obrigatoriedade da adição de 5% de biodiesel ao diesel comum estima-se uma geração próxima de 160 milhões de litros de glicerol.

Uma opção seria sua conversão em produtos de alto valor econômico agregando maior valor ao biodiesel, tornando-o mais competitivo no mercado de biocombustíveis (BARBOSA, 2009).

No Ceará no ano de 2010 até o mês de julho, a usina de Biodiesel de Quixadá única em funcionamento no estado, tinha processado 42.117 m³ de biodiesel segundo dados da ANP. Todo glicerol produzido na usina é importado pela China, comercializado a um valor próximo de 100 reais a tonelada da glicerina bruta segundo informações da Petrobrás biocombustíveis. Nos EUA o preço atual do quilo de glicerol, em sua forma bruta, oscila entre 0,04 e 0,11 centavos de dólares, um valor bem insignificativo a níveis de mercado, com isso muitos produtores estão estocando o produto aguardando uma elevação do preço do glicerol no mercado mundial. (BOHON et al. 2010).

O glicerol possui bom poder calorífico, o que pode ser bem aproveitado. METZGER (2007) afirma em seu estudo que o glicerol contém cerca de 16 MJ por kg de energia química, em comparação com o querosene, que tem 42,8 MJ / kg, ou gasolina com 44,4 MJ/kg. Porém sua viscosidade à temperatura ambiente dificulta sua queima, sua

viscosidade dinâmica gira em torno de 1350 *centipoises* (cP) à 20 °C, alta em comparação com a água que tem uma viscosidade dinâmica de 1 *centipoise* e outros combustíveis líquidos como o querosene que tem uma viscosidade dinâmica de 2,2 *centipoises* e a gasolina na faixa de 0,34 à 0,65 *centipoise* a mesma temperatura (BOHON et al. 2010). Na figura 2.3 é apresentado o gráfico da viscosidade dinâmica do glicerol relacionado com a temperatura. Apesar da alta viscosidade a temperatura ambiente ela pode ser rapidamente reduzida realizando um preaquecimento do produto. O glicerol também possui uma energia de ativação muito alta, sua temperatura de auto-ignição, de aproximadamente 370 °C (STRIUGAS et al., 2008), considerada elevada em comparação com outros combustíveis líquidos dificulta bastante a manutenção da chama, exigindo uma maior energia para oxidação do produto, geralmente provinda de outro combustível auxiliar.

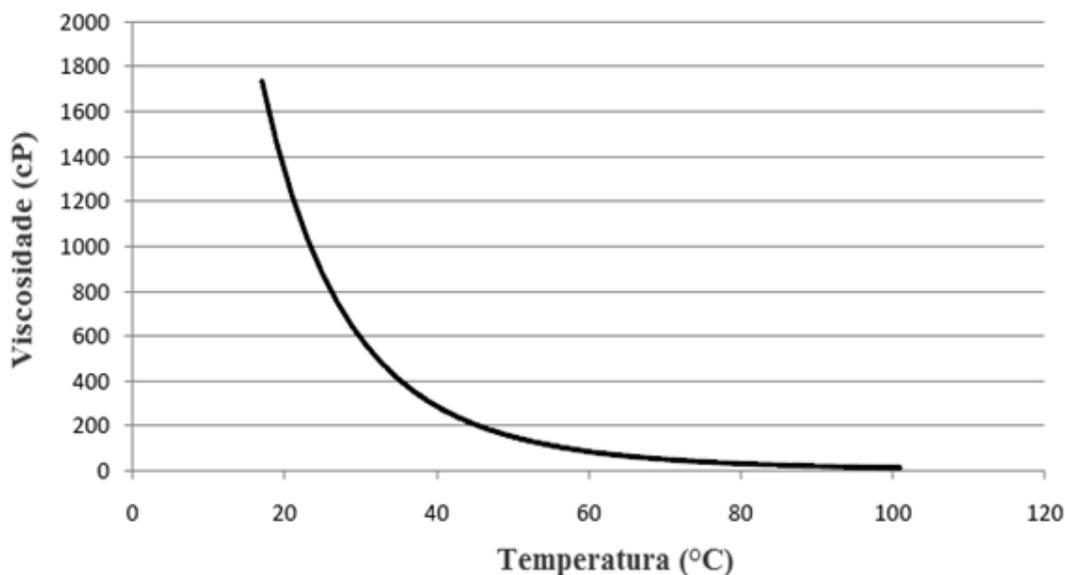


Figura 2.3: Viscosidade dinâmica do glicerol relacionada com a temperatura (adaptado de BOHON, 2010)

O glicerol cru obtido na transesterificação de triglicerídeos contém álcool, água, catalisador, e outras pequenas concentrações de substâncias orgânicas, como sais de potássio e de sódio dependendo da matéria-prima, ou seja, do tipo do óleo processado, podendo este ser obtido a partir de oleaginosas, como a mamona, soja, algodão ou ainda do sebo animal (METZGER, 2007). E pode ser atribuído a algumas categorias dependendo do grau de sua pureza. Glicerol bruto contém aproximadamente 63,3% de glicerol, até 26,8% de água e

aproximadamente 26,7% de metanol. O glicerol de pureza média contém aproximadamente 80% de glicerol e baixos percentuais de água e álcool. Glicerol de alta pureza possui até 99% de glicerol e também é chamado de glicerina (STRIUGAS et al. 2008).

Em meio às diversas possibilidades de aproveitamento e uso do glicerol sua queima para aproveitamento de energia térmica é considerada a mais promissora, porém pode ser um grande risco, devidos as emissões tóxicas, principalmente devido à produção da acroleína, um aldeído resultante da decomposição térmica do glicerol quando aquecido acima de 280 °C (METZGER, 2007), temperatura esta que é bem inferior a temperatura de auto-ignição do glicerol, em torno de 370 °C.

No entanto, em temperaturas elevadas a acroleína é cada vez mais instável e altamente inflamável. METZGER (2007) em seus ensaios obteve através de uma chama eficiente e queima quase estequiométrica concentrações de apenas 17,5 ppb (partes por bilhão), isso porque em altas temperaturas a acroleína é facilmente consumida antes mesmo que o gás contaminado chegue ao ambiente. Isso prova que é possível queimar o glicerol aproveitando sua energia térmica através de uma combustão assistida e controlada. A seguir são abordados mais profundamente os efeitos da acroleína.

2.2 ACROLEÍNA - EFEITOS NOCIVOS

Também conhecido como propenal, possui fórmula química C_3H_4O , a acroleína é um composto de aldeído etilênico obtido pela desidratação da glicerina através da reação química apresentada na figura 2.4. Na temperatura ambiente é um gás amarelado e possui odor e sabor amargo. É formado quando o glicerol $C_3H_8O_3$ é aquecido em torno de 280 °C (METZGER, 2007). Essa substância é tóxica em concentrações muito baixas, estudos alertam riscos para a saúde humana em concentrações acima de 0,09 ppm (partes por milhão). Seu principal uso é na síntese de ácido acrílico usado como suplemento na alimentação animal e como biocida no controle de algas, plantas aquáticas e crescimento de microorganismos (EPA, 2003).

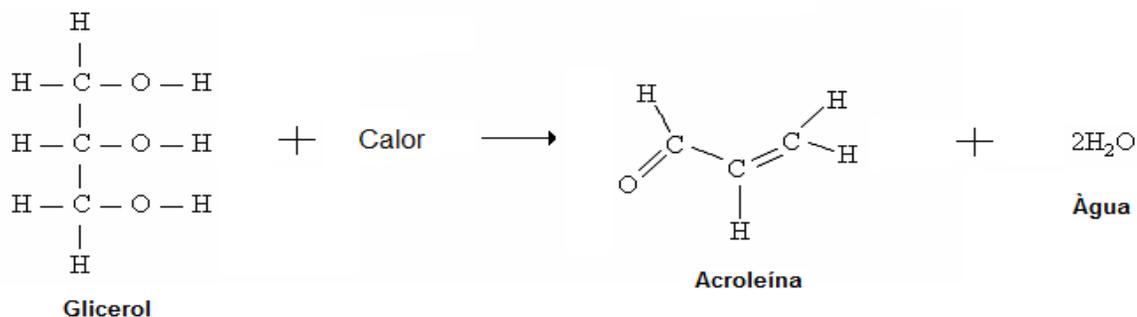


Figura 2.4: Reação química de formação da acroleína (adaptado de METZER 2007).

Entre as principais fontes de liberação de acroleína, estão os processos fabris que utilizam o glicerol ou outros produtos químicos orgânicos, a fumaça de cigarros, incêndios florestais e os gases de escape de veículos. A acroleína ainda foi identificada no melão de cana de açúcar, na carne de porco, músculo do peito de frango e em gorduras animais e óleos vegetais (EPA, 2003).

Em 2003 a Agência de Proteção Ambiental Americana, que possui sigla inglesa, EPA, publicou um estudo sobre os efeitos da acroleína em animais e seres humanos. O objetivo do estudo foi alertar quanto à nocividade da contaminação de acroleína pelos seres humanos.

O estudo detectou presença de acroleína em alguns ambientes comumente frequentados por pessoas, níveis entre 1 e 121 ppb foram detectados em ambientes como bares e restaurantes, já em residências que utilizam fogões de madeira concentrações de 0,308 à 2,64 ppb foram relatadas. O mais preocupante foram as concentrações de acroleína na fumaça dos cigarros as quais chegaram a níveis considerados elevados para esse ambiente, como de 300 ppb, no Japão.

Foram realizados experimentos com seres humanos a fim de saber os efeitos, tempo de absorção da acroleína entre outras informações. Foram expostos três grupos, o primeiro composto por 31 homens e 22 mulheres era submetido a uma exposição contínua e crescente, o segundo, com 17 homens e 25 mulheres, a exposições curtas e crescentes, já o

terceiro grupo, 21 homens e 25 mulheres era exposto a cada hora a concentrações constantes de acroleína.

Ao fim observaram que ao passar do tempo a frequência no piscar de olhos e da respiração dos indivíduos aumentava gradualmente. A maioria dos indivíduos relatou irritação nos olhos, nariz e garganta após certo tempo de exposição. Observaram ainda que os limiares para a irritação eram de aproximadamente 0,09 ppm para irritação ocular, 0,30 ppm para irritação da garganta e 0,15 ppm para irritação nasal. Os pesquisadores concluíram que uma exposição de 153 ppm por 10 minutos pode ser fatal.

Estudos mais aprofundados dos efeitos toxicológicos da acroleína foram realizados em animais como ratos, cachorros, porcos, camundongos entre outros. Na maior parte dos experimentos após um regime de exposição e/ou inalação da acroleína os animais eram necropsiados para estudo. A seguir serão descritos as conclusões que os pesquisadores chegaram após experimentos em animais dos efeitos ocasionados pela acroleína em cada órgão:

Coração: uma exposição entre 246 e 739 ppm levou a interrupção da irrigação de algumas áreas do órgão sendo que uma exposição de 1232 ppm leva a parada cardíaca em menos de duas horas.

Pulmão: exposições entre 123 e 1232 ppm levaram ao rompimento de fibras do músculo pulmonar, ocasionando perda da capacidade respiratória após algumas horas de exposição.

Fígado: exposição de 616 ppm de acroleína durante cinco minutos resultou numa redução de 25% das atividades metabólicas do órgão. Quando a dose aumenta para 1232 ppm uma redução de 50% é observada.

Cérebro: foi observado em estudos passados que pacientes com mal de *Alzheimer* tem níveis de acroleína aumentados em seu organismo. Foi observado que exposições a partir de 25 ppm durante 24 horas já podem deixar células do cérebro contaminadas.

Outras alterações macroscópicas e histológicas foram observadas nas células epiteliais, em algumas artérias, na bexiga e nos rins. O código genético também é prejudicado, exposições acima de 493 ppm aumentaram significativamente às trocas de cromátides irmãs, caracterizando uma mutação genética.

2.3 COMBUSTÃO E APLICAÇÕES DO GLICEROL - ESTADO DA ARTE

Existem diversos trabalhos relacionados a aplicações do glicerol, porém são poucos os que referenciam a combustão desse resíduo, seja em sua forma bruta ou misturado a outros combustíveis. A seguir será feita uma breve descrição de alguns trabalhos considerados importantes relacionados ao glicerol:

ARECHEDERRA et al. (2007) realizaram experimentos utilizando o glicerol como fonte para uma célula de combustível. Segundo eles existem algumas características peculiares ao glicerol que o fazem ser uma boa alternativa para essa aplicação, dentre elas está sua baixa toxicidade, não é volátil e não é inflamável a baixas temperaturas e possui razoável densidade energética, em torno de 6,26 kWh/l em relação ao etanol (5,44 kWh/l líquido puro), metanol (4,04 kWh/l puro líquido), ou glicose (4,12 kWh/l de solução saturada), tornando se energeticamente um combustível muito atraente e com a capacidade de operar em concentrações de até 98,9% de combustível, devido à sua ótima capacidade de oxidação.

ADHIKARI (2009) faz uma análise química e termodinâmica da geração de hidrogênio por reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma em fase aquosa e água supercrítica utilizando glicerol como substrato. O autor conclui que as impurezas presentes no glicerol causam a desativação ou o baixo desempenho do catalisador no processo, mas que a purificação do glicerol poderia resolver este problema tornando o glicerol um importante substrato no processo de geração de hidrogênio.

Alguns trabalhos sugerem o aproveitamento do glicerol na conversão de outras biomassas para obtenção de combustível líquido, podendo este ser misturado à gasolina visando combustível automotivo (DEMIRBAS et al. 2000). No entanto nesse mesmo estudo os pesquisadores concluíram que a presença do glicerol na mistura com a gasolina produz um

combustível à base de biomassa que pode provocar danos às máquinas automotivas de combustão interna devido à instabilidade no processo de queima. Já FERNANDO et al. (2007) descrevem também a possibilidade futura da construção de biorrefinarias que consigam converter o glicerol em um produto que possa ser misturado com gasolina. Esses produtos podem ser alcoóis inferiores com Dióxido de zircônio (ZrO_2) sulfatado obtidos através de processo catalítico ou com microorganismos.

CHANNARONG et al. (2010) estudaram a produção de combustíveis sólidos a partir do glicerol. Eles misturaram resíduos agrícolas triturados, bagaços e cascas, com glicerol em diversas proporções de peso, desde mistura com 95% de resíduo agrícola e 5% de glicerol até misturas compostas por 50% de cada biomassa. Eles avaliaram as propriedades físicas e térmicas da mistura além dos gases de exaustão emanados durante a queima. A análise energética da mistura era feita através de um calorímetro de bomba, ao fim observaram que o maior poder calorífico observado para a mistura do glicerol com resíduos de cascas, de 18,01 MJ/kg, foi obtido na relação de peso de 70% de resíduos de cascas e 30% de glicerol. Já para a mistura com o bagaço o maior poder calorífico foi obtido na relação de 65:35, 18,42 MJ/kg. Na análise de gases eles priorizaram somente a análise da acroleína e seus derivados, já que são os compostos mais nocivos ao ser humano. Os resultados obtidos através da análise cromatográfica mostraram uma concentração média de acroleína nos gases de exaustão de 66,22 ppm e 93,97 ppm para a mistura de glicerol com cascas e bagaço respectivamente. A metacroleína, outro aldeído insaturado da família da acroleína também foi detectado nos gases sendo 5,13 ppm a concentração na mistura de glicerol com cascas e 4,01 ppm para a mistura com bagaço. Concluíram ser viável a queima de biomassa a partir de resíduos agrícolas misturados ao glicerol, este último facilita a queima aumentando o poder calorífico da mistura. Segundo os pesquisadores a alta concentração de acroleína presente no gás de exaustão é um problema a ser solucionado, mesmo que seja com a diluição dos gases antes de serem liberados para atmosfera.

RAHMAT et al. (2010) pesquisaram a produção de aditivos de combustíveis baseados em glicerol, para isso analisaram diversos tipos de rotas químicas de reação de glicerol e para cada uma observaram os efeitos do catalisador, da temperatura e o tempo de reação sobre as propriedades físicas de conversão. Segundo os autores aditivos a base de glicerol são excelentes aditivos, principalmente quando usados no diesel, biodiesel e gasolina pois reduzem os níveis de emissão de particulados, hidrocarbonetos, monóxido de carbono,

óxidos de nitrogênio e emissões de aldeídos além de serem biodegradáveis, atóxicos e renováveis.

STRIUGAS et al. (2008) analisaram a queima de glicerol puro e misturado a óleo combustível para geração de calor. Eles analisam a emissão de CO, SO_x, NO_x além de particulados em cada condição. Concluíram que a queima de emulsões produzidas a partir da mistura do glicerol ao óleo combustível reduziu em até seis vezes os índices de emissão de SO₂ e consideravelmente os índices de NO_x, CO e particulados quando comparado com a queima do óleo combustível puro. Porém eles perceberam que a queima de glicerol gera muita fuligem.

PATZER et al. (2007) analisaram a queima de glicerol bruto misturado a graxa amarela em uma caldeira do tipo fogotubular para produção de energia. Eles analisaram a queima em diversas proporções de glicerol e graxa amarela. Eles concluíram que apesar da queima se manter estável com a mistura do glicerol e graxa amarela o glicerol bruto não funciona adequadamente como combustível de uma caldeira devido aos níveis elevados de material particulado, cloro e água. Os níveis de cloro presente no glicerol bruto, considerado elevado, pode afetar demasiadamente os componentes da caldeira a longo prazo. Por outro lado os resíduos e particulados gerados com a queima do glicerol faz com que seja necessária a limpeza periódica da caldeira, aumentando os custos de manutenção.

METZGER (2007) foi um dos primeiros pesquisadores a desenvolver uma câmara de combustão específica para a queima do glicerol. Ele comparou a combustão de cinco diferentes qualidades de glicerol realizando medições de temperatura, CO, CO₂, hidrocarbonetos não queimados e eficiência de combustão. Ele determinou também, através de ensaios cromatográficos, a presença de aldeídos presentes nos gases, em especial a acroleína. O queimador era alimentado inicialmente por propano, o qual era cortado lentamente até a queima do glicerol se tornar auto-sustentável. Possuía alimentação de ar secundária para uma melhor eficiência de queima. Concluiu ser possível o aproveitamento da energia térmica do glicerol através de sua combustão e a com produção mínima de acroleína (menor que 17,5 ppb). Observou ainda que a combustão do glicerol residual de biodiesel acumulava resíduo próximo ao bico do queimador e que a mistura de água ao glicerol pode reduzir em até 80% as emissões de monóxido de carbono.

Dando continuidade ao trabalho de Metzger, BOHON (2010) aperfeiçoou o protótipo da câmara de combustão de glicerol a fim de melhorar e otimizar os resultados experimentais. Uma das modificações realizada foi o revestimento das paredes interna da câmara com um material refratário reduzindo a oxidação nessas partes e tornando a combustão mais adiabática. Ele estudou a combustão do glicerol em dois sistemas. O primeiro era composto por um protótipo de uma câmara de combustão de 7 kW de potência. O segundo por um forno refratário de media escala de 82 kW de potencia. Em ambos os sistemas tinha-se o controle do fluxo helicoidal de ar de combustão no interior da câmara para aumentar a eficiência da queima. No forno de maior potencia foram queimados dois tipos de glicerol, metilado e desmetilado, enquanto que no protótipo de 7 kW foram comparadas as combustões de óleo combustível nº 2, propano e glicerol, em todos os casos o glicerol bruto era pré-aquecido para reduzir sua viscosidade.

Foram realizadas através de analisadores de bancada, medições continua de NO_x , CO, O_2 , CO_2 além de hidrocarbonetos, particulados e temperatura dos gases de exaustão para diversas condições de fluxo helicoidal de ar. A umidade presente nos gases de exaustão era eliminada por condensação após os gases de exaustão passar em um recipiente resfriado com gelo.

No protótipo 1, a queima é iniciada com propano e após 5 minutos é inserido lentamente o glicerol até chegar a sua vazão nominal, depois de certo tempo vai reduzindo lentamente a vazão de propano até ser bloqueado totalmente. Nesse estágio a queima de glicerol se torna auto-sustentável. Já o segundo sistema, o forno refratário foi pré-aquecido com a queima de gás natural entre 5 à 10 minutos antes da inserção do glicerol.

No primeiro sistema nenhum dos três combustíveis estudados apresentaram formação de cinzas significativas, porém as elevadas emissões de particulados devido às impurezas contidas no glicerol bruto pode ser um problema agravante durante sua combustão. A emissão de CO não foi detectada em nenhuma das condições pelo instrumento, uma vez que o limiar de detecção do aparelho era de 100 ppm. Os percentuais de CO_2 oscilaram em torno de 6,5% indicando uma boa combustão, porém os altos percentuais de oxigênio, de até 13,3%, se deve principalmente ao excesso de ar decorrente das tentativas de se aplicar no interior da câmara uma circulação forçada dos gases para combustão do glicerol. As emissões de NO_x foram bastante baixas quando comparadas com outros combustíveis, em torno de 3 ppm.

O segundo sistema, combustão de glicerol no forno refratário de média escala, apresentou resultados um pouco distintos do primeiro. Os valores de oxigênio foram de 5,1% e 7,9% para a queima do glicerol desmetilado e metilado respectivamente. Já para o CO₂ foi de 15,4% e 12,1%. Os valores de NO_x aumentaram á níveis de 155 e 235 ppm para o glicerol desmetilado e metilado respectivamente. Segundo o autor essa elevação dos valores de NO_x no segundo sistema comparado ao primeiro se deve provavelmente ao baixo fluxo de ar em seu interior aliado a um maior tempo de residência.

O autor conclui que o ambiente de combustão dos dois sistema são favoráveis a queima do glicerol, mantendo uma boa estabilidade com 100% de carga de glicerol sendo as emissões semelhantes a de outros combustíveis fósseis como óleo combustível e gás natural com exceção do NO_x que curiosamente reduziu com a queima do glicerol. Os níveis de acroleína não ultrapassaram 17,5 ppb reforçando ainda mais a viabilidade do queimador. A emissão de particulados e a presença de metais nas cinzas com potencial de corrosão são os pontos negativos dessa combustão, além de que esse sistema ainda apresenta muitas deficiências como longo tempo para condicionar o forno a temperatura operacional após a extinção da chama e a impossibilidade de uma atomização do glicerol por pressurização. A fim de solucionar parte desses problemas o autor redesenha um queimador com novas adaptações através de um projeto computacional, esse novo sistema equipado com acendimento remoto e detector de chama permite maior flexibilidade operacional, por outro lado o diagnóstico a laser permite obter os perfis de temperatura no interior da câmara e a caracterizar a composição e o tamanho das partículas de pulverização ajudando a fornecer dados para esclarecer as causas das baixas emissões de NO_x. Ainda nesse modelo simulações computacionais de dinâmica dos fluidos possibilitam entender melhor o processo de mistura ar-combustível gerado pela turbulência no interior da câmara com as entradas de ar axiais e os limites de inflamabilidade.

Assim, como conclusão principal do atual estágio de conhecimento desta área, vemos que muitas são as vertentes de pesquisas, na área de química dezenas de trabalhos pesquisam a conversão do glicerol em outro produto que possa ser mais facilmente utilizado, seja através de reações químicas ou microorganismo. Muitas são as pesquisas também na área de geração de hidrogênio usando o glicerol como substrato. A combustão de glicerol é uma

opção interessante de aproveitamento desse resíduo e tem despertado a curiosidade de alguns pesquisadores. Todos esses trabalhos buscam algo em comum, uma solução para o aproveitamento de todo glicerol excedente no mundo e que só vem se elevando com o aumento da produção mundial de biodiesel.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir é realizada uma fundamentação teórica sobre elementos básicos desse trabalho, como biodiesel e combustão. São abordadas as matérias-primas e as formas de obtenção para produção do biodiesel, em seguida é feita uma análise da produção mundial desse biocombustível. É realizada também uma fundamentação geral sobre os principais elementos de combustão desde conceitos teóricos até características construtivas de equipamentos e apresentação de fórmulas para cálculo dos parâmetros de combustão realizado por analisadores de gás. No fim são referenciados e discutidos artigos relacionados à combustão de biomassas e análise de gases.

3.1 BIODIESEL

Também conhecido como diesel vegetal é obtido a partir de óleos e gorduras de origem vegetal e animal numa reação de transesterificação de triglicerídeo com um álcool de cadeia curta como o metano ou etanol (PARENTE, 2003). Cada dia assume mais importância na matriz energética do Brasil e do mundo. No Brasil na década de 1970 o professor Expedito Parente já realizava pesquisas sobre fontes alternativas de energia na Universidade Federal do Ceará em especial com Biodiesel o que lhe rendeu a primeira patente mundial de biodiesel.

O Biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais além de óleos e gorduras residuais como restos de frituras e pode ser utilizado em motores de combustão interna sem a necessidade de qualquer alteração ou regulagem mecânica, já que sua especificação físico-química é semelhante a do diesel mineral (PARENTE, 2003).

No Brasil a mistura do biodiesel ao diesel mineral foi iniciado em 2005 com a lei promulgada do programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB). Esse programa objetivava implementar de forma sustentável e ecologicamente correta a produção e utilização de biodiesel no País promovendo inclusão social. Em oito anos o programa tinha como meta adicionar gradativamente um percentual de 5% (B5) de biodiesel ao diesel mineral. A partir de Janeiro de 2008 a mistura de 2% de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser

obrigatória. Em julho de 2008 a mistura subiu para 3% e no início de 2010 a meta de 5% (B5) foi atingida antecipadamente em apenas cinco anos do lançamento do programa.

O uso do biodiesel oferece grandes vantagens em comparação ao diesel mineral uma delas é a preservação do meio ambiente, principalmente por ser totalmente isento de enxofre que é bastante agressivo ao ambiente e aos motores de combustão. Na tabela 3.1 são apresentadas as reduções de poluentes ocasionadas pelo uso do biodiesel em comparação ao diesel mineral. Com a redução da emissão de compostos contendo carbono faz com que o biodiesel possua grande potencial na política de créditos de carbono (DÁLIA, 2006). Estudos mostram que com a utilização do biodiesel estabelece-se um ciclo fechado do carbono, isso é, as culturas de oleaginosas que produzirão o biodiesel absorvem grande parte de CO₂ da atmosfera durante seu crescimento e mesmo com a liberação de CO₂ na queima do biodiesel tem-se uma redução líquida de aproximadamente 78% de CO₂.

Tabela 3.1 - Redução das emissões com a queima do biodiesel (adaptado de DÁLIA, 2006).

Poluentes	Percentual de redução
Hidrocarbonetos	37 %
CO ₂	78,4 %
Material particulado	32 %
SO _x	100 %

A nível mundial, os países que compõem a União Européia são os maiores produtores de biodiesel em larga escala desde 1992 e hoje respondem por cerca de 90% de todo o biodiesel produzido do mundo. Nesse contexto a Alemanha se destaca por ser o maior produtor e consumidor, no entanto a exagerada geração de glicerol fez com que o País freasse um pouco essa produção e buscasse alternativas de reações para produção de biodiesel sem a geração de glicerina (CHIARANDA et al. 2005).

A França vem em segundo lugar no ranking dos maiores produtores de biodiesel do mundo. Lá o biodiesel é misturado ao diesel mineral semelhantemente ao Brasil em proporções definidas pelo governo. A Itália iniciou seu programa de biodiesel em 1992 juntamente com a França e Alemanha. Também se destaca na produção mundial de biodiesel

sendo a canola (colza) a oleaginosa mais utilizada na obtenção de óleo. Nos últimos anos o país sofreu uma redução na produção de biodiesel devido a limitações orçamentais nos incentivos a produção do biocombustível.

Os Estados Unidos possui uma das mais crescentes produções de biodiesel nos últimos anos, principalmente devido ao subsídio fornecido pelo governo à mistura inicial de 20%, B20, ao diesel convencional. No entanto nos últimos dois anos houve um decréscimo na demanda, reflexo da recessão econômica e pelo fim do subsídio de um dólar por galão de mistura no fim no ano de 2009. Mesmo assim, em 2009, a produção de biodiesel nos EUA ultrapassou 10,2 bilhões de litros. Em 2011 estima-se uma produção de 1,63 bilhões de litros de biodiesel (BOHON et. al 2010). A soja responde por cerca de 70% da matéria-prima para o biodiesel no País. Outras oleaginosas também processadas são o amendoim e a canola (CHIARANDA et. al 2005).

Outros países como Argentina, Austrália, Índia, Japão, China, Malásia merecem ser mencionados, pois apesar de na maioria deles o programa de produção de biodiesel estar em fase inicial são países que podem nos próximos anos ter uma participação considerável na produção mundial de biodiesel.

3.1.1 Matérias-primas

O biodiesel pode ser produzido a partir do processamento de óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais. No Brasil a maior parte do biodiesel é produzido a partir de oleaginosas como a mamona, o dendê, babaçu, girassol, soja entre outros. O sebo animal também tem uma participação importante na produção de biodiesel no País. Na figura 3.1 são apresentados os percentuais de matéria-prima utilizadas na produção de biodiesel no País segundo a ANP. A soja é uma oleaginosa com baixo conteúdo de óleo, mas devido sua facilidade de cultivo juntamente aliada ao curto tempo de colheita faz com que seja responsável pela maior participação do biodiesel no País, quase 80% de todo óleo extraído para produção de biodiesel vem dela.

O Brasil se destaca por possuir ótimas condições climáticas e ser detentor de grande extensão territorial para a exploração e cultivo de diversos tipos de oleaginosas. O País

dispõe de aproximadamente 140 milhões de hectares agricultáveis sendo um dos únicos no mundo com capacidade de expansão na produção de biocombustíveis (CHIARANDA et al., 2005).

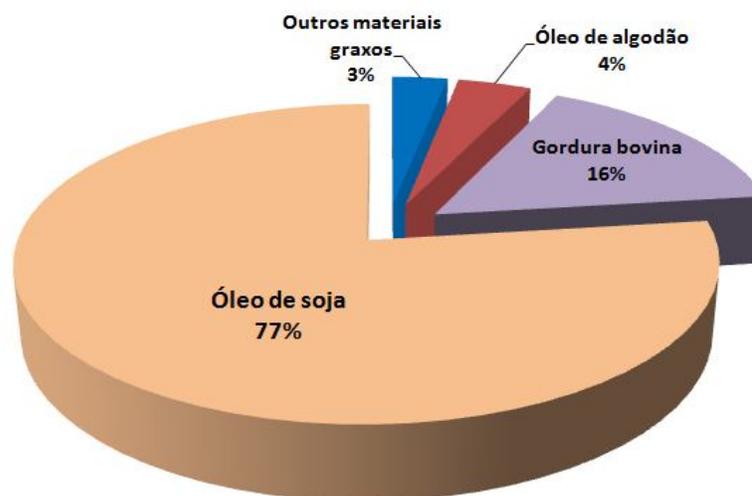


Figura 3.1: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (ANP, 2009).

O potencial de extração de óleo de cada tipo de oleaginosa varia muito e a oferta aliada a facilidade de cultivo geralmente é fator determinante para escolha. Na tabela 3.2 tem-se as principais características de algumas culturas de oleaginosas.

Tabela 3.2 - Características de algumas oleaginosas (adaptado de CHIARANDA et al. 2005)

Oleaginosa	Conteúdo de óleo (%)	Tempo de colheita (Meses)	Rendimento (Ton. de óleo / hectare)
Dendê	20,0	12	3,0 - 6,0
Babaçu	66,0	12	0,1 - 0,3
Girassol	38,0 - 48,0	3	0,5 - 1,9
Canola	40,0 - 48,0	3	0,5 - 0,9
Mamona	43,0 - 45,0	3	0,5 - 0,9
Soja	17,0	3	0,2 - 0,4
Algodão	15,0	3	0,1 - 0,2

A mamona é uma oleaginosa de destaque no semi-árido nordestino sendo um das culturas mais rentáveis dessa região. Já em termos mundiais a canola lidera como a oleaginosa mais usada na produção de biodiesel na Europa, devido a possibilidade de seu cultivo ser mecanizado (CHIARANDA et al., 2005).

Enfim, para cada região do Brasil ou do mundo tem-se o domínio de uma determinada cultura e isso deve ser aproveitado para viabilizar mais ainda a produção mundial de biocombustíveis com a redução de custos. Na figura 3.2 são apresentados os principais cultivos de oleaginosas por região do Brasil.



Figura 3.2: Produção de oleaginosas no País (adaptado de CHIARANDA et al. 2005).

3.1.3 Produção

A produção de biodiesel ocorre por meio de reação de transesterificação, que nada mais é do que a reação do óleo ou gordura com um agente de transesterificação (álcool metílico ou etílico) resultando em ésteres (metílicos ou etílicos) e glicerol. Na figura 3.3 é apresentada a equação química de transesterificação para obtenção de biodiesel. Os ésteres obtidos na reação constituem o biodiesel. Toda essas reações acontecem na presença de um catalisador, podendo ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH). No fim do processo tem-se uma mistura em duas fases que podem ser separadas por centrifugação ou decantação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta já a menos densa é constituída por ésteres metílicos ou etílicos dependendo da rota utilizada (PARENTE, 2003).

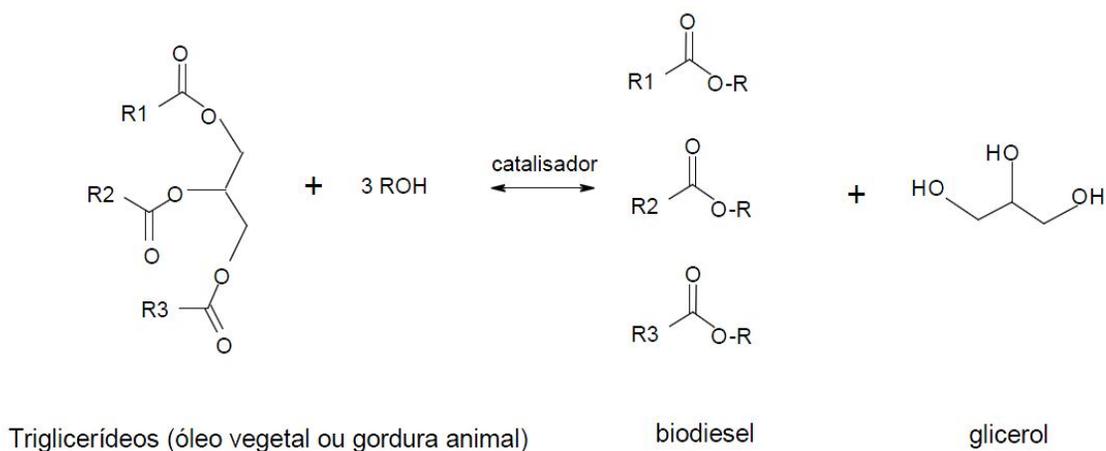


Figura 3.3: Reação de transesterificação (BARBOSA, 2009).

Após a separação das duas fases é necessário ainda recuperar o álcool presente na glicerina e nos ésteres. Geralmente isso é feito através do processo de evaporação. Esse álcool após sua desidratação é reaproveitado no processo. A glicerina bruta pode também passar por um processo de destilação para retirar suas impurezas agregando a ela maior valor comercial.

Após a purificação dos ésteres obtidos no processo tem-se o biodiesel propriamente dito que depois da certificação para utilização em motores do ciclo diesel estará

pronto para ser comercializado. Na figura 3.4 é apresentado o fluxograma das principais etapas do processo de produção de biodiesel.

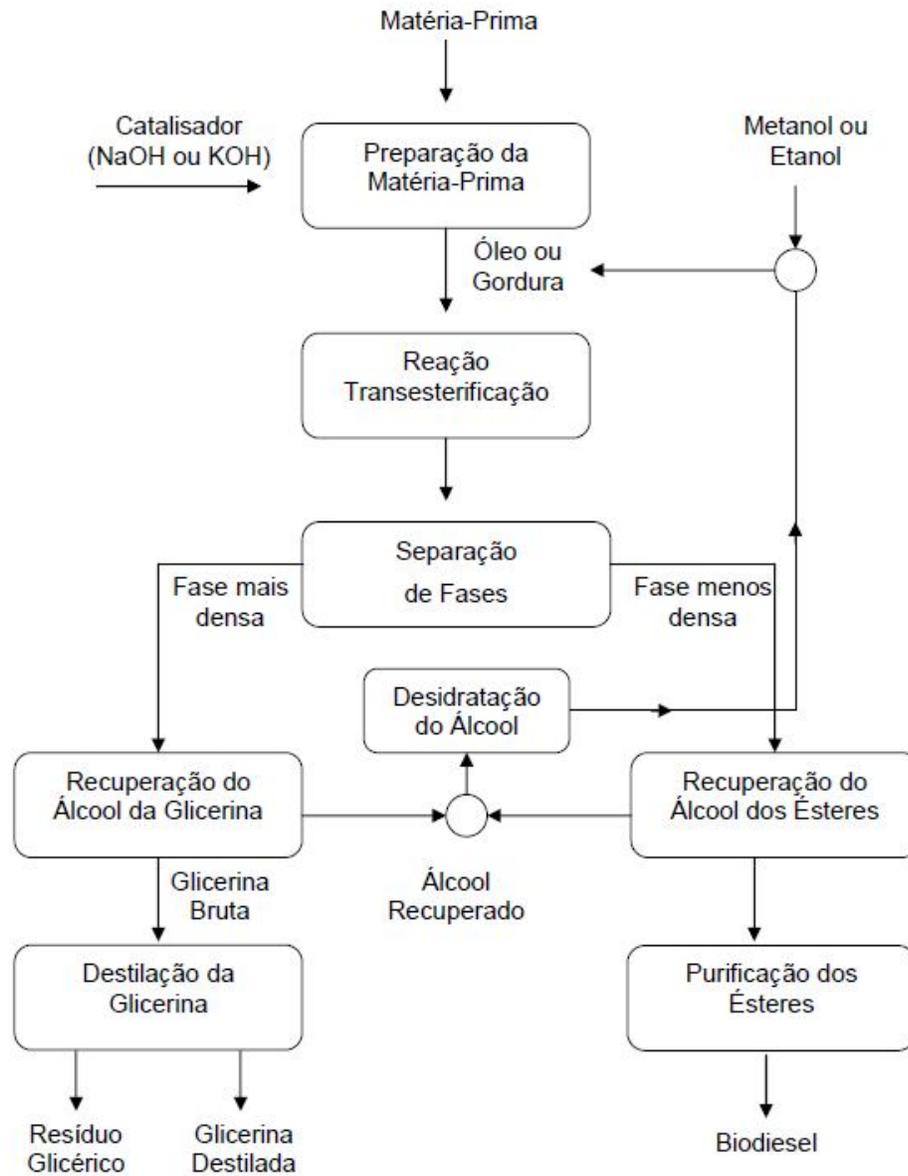


Figura 3.4: Fluxograma do processo de produção de biodiesel (BARBOSA, 2009).

3.2 COMBUSTÃO

Juntamente com a elevação do padrão de qualidade de vida o homem vem desenvolvendo diferentes processos de transformação de energia e na grande parte desses processos se utiliza da combustão como meio de conversão de energia. Exemplos como acender uma vela para iluminar um ambiente, queimar lenha ou gás para realizar cozimento de alimentos ou até mesmo a combustão que acontecem no interior dos motores de automóveis são exemplos da utilização prática e casual de processos de combustão em nossas vidas (PETROBRAS, 2003).

A energia necessária para o início da combustão é obtida geralmente de uma fonte de ignição externa, uma vez iniciado o processo o próprio sistema fornece calor para a manutenção da chama. Vale salientar que em todo processo de combustão, tem-se também um processo químico envolvido, ou seja, reações de oxidação-redução que ocorrem com grande rapidez, para isso é necessário o que se chama “triângulo do fogo”: combustível, comburente e energia de ativação ou fonte de ignição. Sem um desses elementos a reação de combustão torna-se inviável. No exemplo do motor automotivo a gasolina, o álcool ou o gás natural seriam o combustível, a fonte de ignição seria o que chamamos de vela automotiva e o comburente seria o próprio oxigênio. Dessa forma o combustível é a substância responsável pela liberação de calor na reação de combustão, o comburente a substância que possibilita a manutenção da reação de combustão (oxigênio, peróxido de hidrogênio, etc) e por fim a energia de ativação seria a energia inicial na forma de calor para se dar início ao processo de combustão, uma centelha por exemplo (PETROBRAS, 2003).

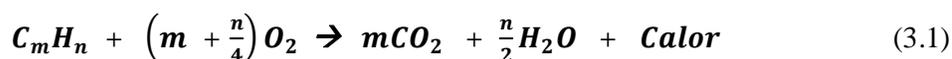
3.2.1 Reações de combustão

As principais reações químicas de combustão, sabendo que o carbono e o hidrogênio são os principais elementos químicos presentes nos combustíveis, são (GARCIA, 2002):

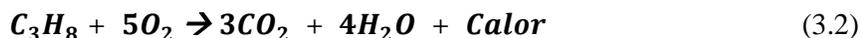


Um ponto interessante a se observar nessas reações é que a combustão do carbono se processa em etapas, inicialmente sua oxidação gera o monóxido de carbono e dando seqüência ao processo de oxidação tem-se o dióxido de carbono. Por isso o CO é considerado um combustível visto que se oxidado ainda tem-se energia liberada. Já na oxidação do hidrogênio tem-se a formação de vapor d'água. O enxofre e o nitrogênio quando oxidados produzem compostos como o dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio considerados poluentes atmosféricos.

A combustão completa de qualquer hidrocarboneto, substância formadas por hidrogênio e carbono, é dada pela seguinte equação química:



Para exemplificar na combustão do propano ter-se-ia a seguinte equação:



A partir das equações acima pode-se perceber que todo processo de combustão é exotérmico, ou seja, ocorre a liberação de calor. Se observarmos o gráfico de energia versus tempo de reação mostrado na figura 3.5, percebe-se claramente que o ΔH é negativo, ou seja, a entalpia dos produtos é menor que a dos reagentes, isso porque a mistura entre o combustível e o comburente se encontra num nível energético superior aos produtos. Ainda no mesmo gráfico observa-se logo no início um ganho de energia, essa energia resultante chamada de energia de ignição ou energia de ativação da reação, nada mais é do que a necessidade de fornecer aos reagentes uma quantidade de energia para que seja alcançada a temperatura de ignição da mistura. Como era de se esperar, moléculas com maiores cadeias hidrocarbônicas liberam maior quantidade de calor por unidade de matéria (PETROBRAS, 2003).

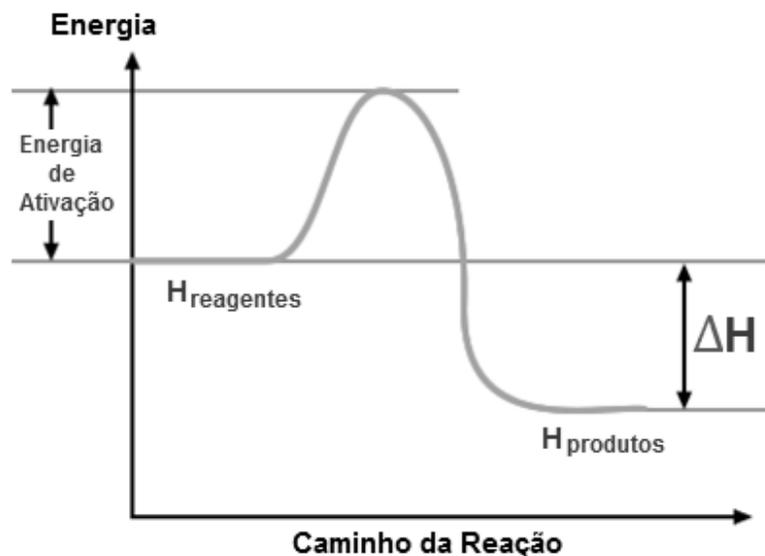


Figura 3.5: Energia x tempo de reação.

3.2.2 Poder calorífico superior e inferior

O poder calorífico de um combustível representa a quantidade de calor desprendida durante sua combustão completa. É medido em unidades de energia como a caloria, BTU ou Joule e determinado em laboratório através de uma bomba calorimétrica com temperatura controlada do banho onde está imersa a bomba em que se faz a queima do combustível (GARCIA, 2002). Porém têm-se dois tipos de poder calorífico, o inferior (PCI) e o superior (PCS), sendo essas duas condições referentes ao estado físico em que se encontra a água gerada na combustão. Caso a quantidade de calor gerada seja medida com a água liberada na queima na fase gasosa tem o poder calorífico Inferior que corresponde a soma do calor latente de vaporização com o calor sensível na temperatura do vapor superaquecido. Já o poder calorífico superior é a medição feita caso a água gerada na combustão seja considerada na fase líquida, o calor que estava acumulado no vapor superaquecido é somado ao calor sensível da água na temperatura de 25 °C (PETROBRAS, 2003). Uma expressão matemática que relaciona os dois tipos de poder calorífico é:

$$PCI = PCS - 2440 (9H + u) \quad (3.3)$$

Onde PCI e PCS são os poderes caloríficos inferior e superior respectivamente em kJ/kg, H o teor de hidrogênio do combustível em kg/kg e u o teor de umidade do combustível (GARCIA, 2002). Na tabela 3.3 são apresentados os poderes caloríficos de algumas substâncias em duas unidades.

Tabela 3.3 - Poderes caloríficos inferior e superior (adaptado de GARCIA, 2002).

Substância	Fórmula	Massa Molecular	Poder Calorífico (BTU/lb)		Poder Calorífico (kcal/kg)	
			Superior	Inferior	Superior	Inferior
Carbono	C	12,01	14 093	14 093	7 819	7 819
Hidrogênio	H	2,016	61 100	51 623	33 900	28 642
Monóxido de Car.	CO	28,01	4 347	4 347	2 412	2 412
Enxofre	S	32,06	3 983	3 983	2 210	2 210
Amônia	NH ₃	17,031	9 668	8 001	5 364	4 439
Metano	CH ₄	16,041	23 879	21 520	13 249	11 940
Propano	C ₃ H ₈	44,092	21 661	19 944	12 018	11 065
Acetileno	C ₂ H ₂	26,036	21 500	20 776	11 929	11 527
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,067	13 161	11 929	7 302	6 619
Metanol	CH ₃ OH	32,041	10 259	9 078	5 692	5 037
Benzeno	C ₆ H ₆	78,107	18 210	17 480	10 103	9 698

3.2.3 Temperatura de inflamabilidade ou de ignição

Considerada a menor temperatura na qual a mistura combustível + comburente alcança a energia de ativação necessária para o início do processo de combustão, quando não se é mais necessário o fornecimento de qualquer energia para a continuação do processo de combustão (PETROBRAS, 2003). Vale salientar que esse parâmetro não é um constante para cada tipo de combustível, uma vez que varia conforme as condições em que o combustível se encontra, por exemplo, num ambiente com excesso de ar a temperatura de inflamabilidade pode se elevar quando comparada com as condições normais. Para combustíveis líquidos, como gasolina, óleo diesel, QAV(querosene de aviação) usa-se o termo ponto de fulgor, que semelhante à temperatura de inflamabilidade é a temperatura na qual o combustível desprende vapores que quando misturados a um comburente entram em combustão com a presença de uma fonte de ignição (PETROBRAS, 2003).

3.2.4 Inflamabilidade de gases

Também definida como limite de explosividade (GARCIA, 2002), está diretamente relacionada com a diluição mínima e máxima do gás para que a combustão possa ocorrer de forma espontânea quando atingida a temperatura de ignição. A menor concentração de gás ou de vapor combustível em ar ou em oxigênio que se consegue manter a uma combustão é definida como limite inferior de inflamabilidade. Já a maior concentração de gás que se consegue ter em uma mistura combustível + comburente durante sua combustão e sem o fornecimento de uma fonte externa de calor é chamado de limite superior de inflamabilidade (GARCIA, 2002).

Alguns fatores podem alterar os limites de inflamabilidade. Quanto maior a temperatura da mistura menor o limite inferior e maior o limite superior de inflamabilidade. Já a variação de pressão da mistura tende a deslocar os valores dos limites de inflamabilidade, por exemplo, com o aumento da pressão da mistura o limite inferior tende a permanecer estável enquanto o superior apresenta um crescimento. O aumento da concentração de oxigênio também eleva o limite superior de inflamabilidade (PETROBRAS, 2003). Na tabela 3.4 são apresentados os limites de inflamabilidade para algumas substâncias.

Tabela 3.4: Limites de inflamabilidades (adaptado de GARCIA, 2002).

SUBSTÂNCIA	LIMITE DE INFLAMABILIDADE (% vol. de gás no ar)	
	Inferior	Superior
Hidrogênio	4,00	75,00
Metano	5,00	15,00
Propano	2,10	10,10
Benzeno	1,35	6,75
Acetileno	2,50	81,00
Metanol	6,72	36,50
Etanol	3,28	18,95
Gás Natural	3,10	19,60

A figura 3.6 apresenta as curvas de inflamabilidades em função da temperatura, assim como os pontos de mudança de estado e a região de auto-ignição.

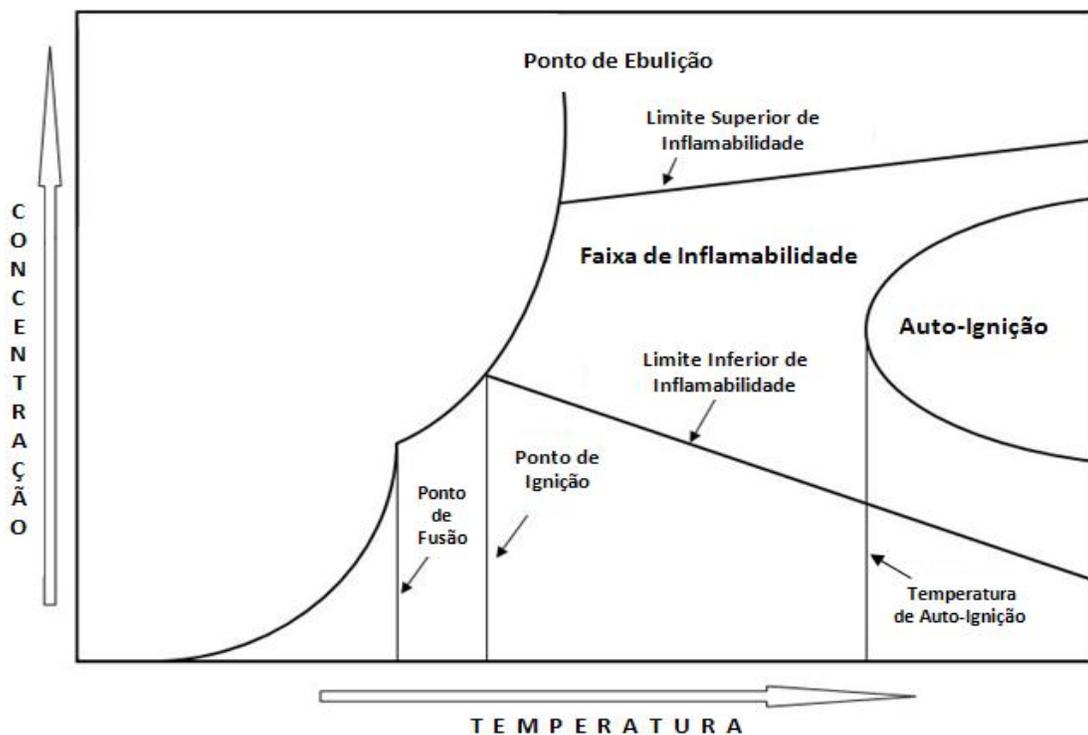


Figura 3.6: Gráfico energia x tempo de reação (adaptado de GARCIA, 2002).

3.2.5 Tipos de chama

A quantidade de ar disponível para a combustão é o que basicamente define o tipo de chama e suas características. Quando se tem uma combustão quase perfeita, ou seja, praticamente zero de excesso de ar tem-se uma chama na cor azulada, tem-se aí a chama neutra. Quando a queima acontece em uma atmosfera com excesso de ar, tem-se aí uma chama pobre já que a quantidade de ar na queima supera a do combustível. Essa queima rica em oxigênio tem um poder oxidante daí a denominação de chama oxidante. Por outro lado quando se tem excesso de combustível na queima, provocando assim uma queima incompleta, tem-se aí uma chama redutora também conhecida como chama carburante ou chama rica. Uma característica importante desse tipo de chama é sua cor amarelada com alto índice de monóxido de carbono nos gases de exaustão, resultado de uma queima incompleta. Sua cor amarelada é em consequência da forte emissão de energia na forma de luz pelo carbono não queimado, isso provoca também uma redução na temperatura da chama.

3.2.6 Métodos de avaliação da queima

Durante a queima faz-se necessário uma avaliação mais aprimorada de como está acontecendo a combustão, para que se possa fazer os ajustes necessários afim de buscar uma maior eficiência. Dentre os principais métodos de avaliação tem-se:

Método visual: Nesse método o técnico após visualizar a cor, tamanho e outras características da chama tenta obter mediante alguns parâmetros, como entrada de ar, vazão de combustível, a otimização da queima, baseado nas características de uma chama neutra.

Câmeras de TV: Normalmente usadas em locais de difícil acesso visual, como interior de fornos e caldeiras. Indicadas para detecção de queimadores apagados, condições de combustão e forma da chama. Normalmente são câmaras especiais que suportam o calor irradiado pela chama e com refrigeração de seu corpo, bastante utilizadas em refinarias onde a monitoração acontece toda da casa de controle (PETROBRAS, 2003).

Analisadores de Gás: Sem dúvida o método mais eficiente para análise de combustão. Hoje no mercado existem diversos tipos de equipamentos portáteis a maior parte equipados com células eletroquímicas para análise dos principais parâmetros de combustão, como CO, CO₂, NO, NO_x, SO_x, excesso de ar entre outros. Alguns desses equipamentos permitem até avaliar se a câmara de combustão não apresenta vazamentos ou falsas entradas de ar.

3.2.7 Índice de *Wobbe*

Índice utilizado para intercambialidade de combustíveis é a ferramenta analítica mais usada na avaliação da possibilidade de troca de combustíveis. Geralmente quando se necessita a substituição de um combustível por outro seja por falta de suprimento, elevação dos custos ou outro motivo qualquer é muito custoso ter que trocar todo o sistema de combustão, para isso uma saída é comparar os índices de *Wobbe* dos combustíveis, para a viabilização da troca entre eles sem maiores problemas ou necessidades de mudanças no sistema.

Essa comparação permite uma diferença de no máximo $\pm 5\%$ em geral ou mesmo 10% em alguns casos especiais. Sua fórmula de cálculo baseia-se no fluxo de energia térmica supondo-se inalteradas as condições de pressão de suprimento do gás e o diâmetro do orifício através do qual flui o gás (GARCIA, 2002):

Taxa de energia térmica = poder calorífico do gás x vazão volumétrica do gás

Ou

$$Q = C \cdot a \cdot k \cdot (P/d)^{0,5} \rightarrow Q = a \cdot k \cdot (P)^{0,5} \cdot \left(\frac{H}{(d)^{0,5}}\right) \quad (3.4)$$

Onde:

Q = taxa de energia térmica

C = poder calorífico do gás

a = área de seção transversal do orifício de gás do queimador

k = coeficiente de descarga do orifício

P = pressão de suprimento do gás

d = densidade do gás relativa ao ar

$C/(d)^{0,5}$ é o número de *Wobbe* e o termo $a \cdot k \cdot (P)^{0,5}$ é um índice função da configuração do queimador e das condições de suprimento do gás.

De forma simplificada o índice de *Wobbe* pode ser calculado a partir da equação:

$$W = \frac{\text{Poder calorífico superior}}{\sqrt{\text{densidade relativa}}} \quad (3.5)$$

Uma vez obtido o índice de *Wobbe* pode-se regular outro combustível objetivando manter a mesma potência fornecida ao queimador, estabilidade da chama, num regime semelhante ao que vinha sendo praticado com o outro gás, além disso, a regulação desse índice para outro combustível deve garantir a estabilidade da chama, os intervalos de pressão utilizados e a capacidade do sistema desenvolver uma queima completa (PETROBRAS,

2003). A modificação do combustível pode acontecer misturando-se outros gases ao gás que será utilizado, como propano, butano, nitrogênio entre outros ou ainda com a extração de elementos do gás que será utilizado, como a retirada de frações de propano ou butano ou ainda de outros gases inertes a sua composição como nitrogênio ou dióxido de carbono.

Baseado no índice de *Wobbe* os gases combustíveis são classificados em gases manufaturados, oriundos do carvão ou de hidrocarbonetos líquido e com o índice de *Wobbe* entre 19 e 39 MJ/Nm³. Gases naturais com índice de *Wobbe* entre 39 e 59 MJ/Nm³ e por fim gases liquefeitos de petróleo (GLP) os que possuem índice de *Wobbe* entre 75 e 92 MJ/Nm³ (PETROBRAS, 2003).

3.3 QUEIMADORES

Utilizado em fornos, incineradores e câmaras de combustão é o equipamento que processa a queima do combustível em uma fornalha, promovendo uma mistura eficiente entre ar e combustível buscando uma chama estável e bem formada, proporcionando meios necessários para manter uma ignição contínua evitando a extinção da chama (GARCIA, 2002).

Os queimadores a gás são classificados em queimadores atmosféricos e de circulação forçada dependendo da forma de entrada do gás combustível ou do comburente.

3.3.1. Queimadores atmosféricos

São mais comumente utilizados em aplicações de pequeno porte, onde o próprio ar atmosférico é suficiente para alimentação da chama, como fogões, fornos, aquecedores a gás, entre outros. Na figura 3.7 temos um exemplo de queimador atmosférico. A admissão de ar acontece por arraste (efeito Venturi) devido à alta pressão do gás com a passagem do combustível. Esse ar introduzido é chamado de ar primário que é misturado diretamente com o gás proveniente do orifício da garganta do queimador. Normalmente o tubo de mistura do queimador é na forma de um cone, onde a seção transversal vai aumentando até a boca do queimador onde a combustão se completa com a participação do ar secundário.

Detalhe interessante desses tipos de queimadores é que uma vez ajustado o obturador por onde passará o gás, caso venha ocorrer uma redução no fornecimento de combustível para o queimador haverá uma redução direta no fluxo de gás através do orifício ocasionando a redução de sucção de ar primário, com isto não deve afetar a razão ar/gás nem as características da chama dentro de uma faixa de operação (PETROBRAS, 2003).

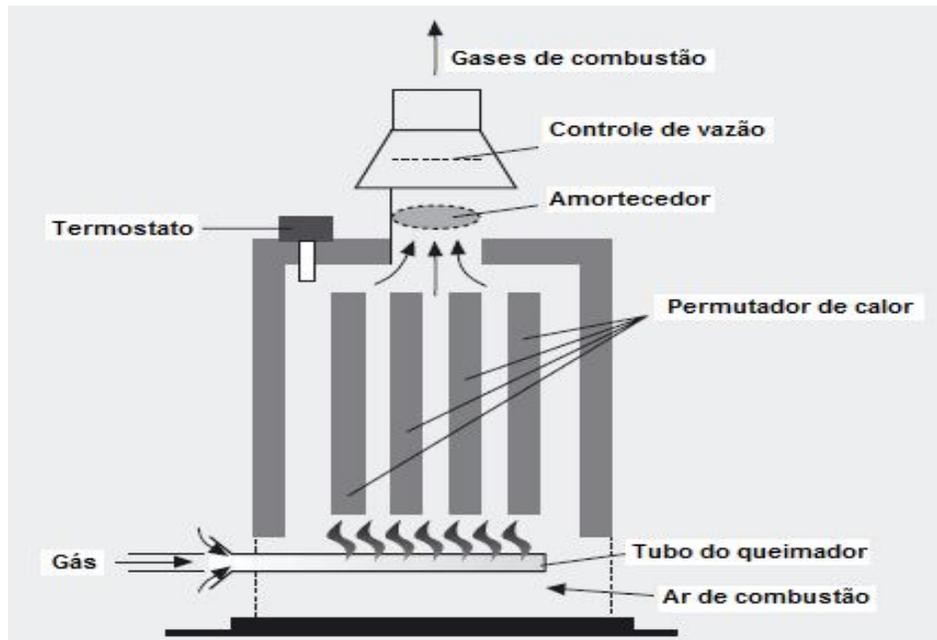


Figura 3.7: Caldeira com queimador atmosférico (manual Testo).

3.3.2 Queimadores de circulação forçada

Diferentemente dos queimadores atmosféricos esses necessitam de um meio mecânico para introdução de ar na câmara de combustão, que é feito geralmente por um ventilador. São classificados de acordo com sua construção como queimadores monobloco, quando o ventilador e o queimador formam um único conjunto e duobloco, quando todos os componentes são montados separadamente do corpo principal.

Os queimadores monoblocos são utilizados em processos e ambientes menos agressivos, como caldeiras a vapor, aquecedores entre outros. Já os queimadores duobloco são usados em processos de alta temperatura e processos mais agressivos (PETROBRAS, 2003).

O funcionamento aqui ocorre de forma diferente dos queimadores atmosférico, porém os instrumentos nesse tipo de queimadores objetivam controlar a mesma relação de ar/gás a fim de manter o equipamento dentro dos padrões. Basicamente na linha de alimentação de gás uma válvula de controle ajusta o fluxo de combustível, o ar é insuflado para o interior da câmara por um ventilador mantendo as variáveis de pressão e vazão nos valores pré-estabelecidos. E por fim um controlador regula as variáveis a fim de se ajustar aquelas pré-determinadas, ou seja, os *set-points*. Caso alguma dessas variáveis desvie do que foi pré-estabelecido o controlador pode abortar o processo de combustão com o bloqueio da válvula de combustível e em alguns casos com a interrupção do fornecimento de ar.

3.4 COMPOSTOS PRESENTES NOS GASES DE EXAUSTÃO

A seguir são descritas as algumas características dos principais compostos presentes nos gases de exaustão emanados durante uma combustão, alguns desses compostos são fundamentais para a análise da eficiência de uma combustão.

3.4.1 Dióxido de carbono (CO₂)

O dióxido de carbono é um gás incolor, inodoro. As plantas convertem o dióxido de carbono em oxigênio e colaboram de forma positiva na redução da poluição atmosférica, porém os humanos, juntamente com alguns animais, devolvem parte do CO₂ para atmosfera quando durante a respiração criando certo equilíbrio. Os produtos da combustão geram CO₂ criando uma distorção da quantidade de CO₂ presente do ar, essa distorção acelera o efeito de estufa e causa outros danos a saúde humana. Algumas legislações adotam o limite de 5000 ppm como o máximo tolerável ao ser humano e que concentrações a partir de 15% em volume (150.000 ppm) no ar podem causar perda de consciência quase que imediatamente. Os valores

típicos de CO_2 em queimadores a óleo esta entre 12,5 à 14% e em queimadores a gás de 8 à 11%.

3.4.2 Oxigênio (O_2)

O oxigênio que não é utilizado na combustão é eliminado nos gases de exaustão como excesso de ar e é usado para medir a eficiência da combustão, perda de gases de combustão e o teor de dióxido de carbono. Em queimadores a óleo os valores de oxigênio ficam em torno de 2 à 6% enquanto que os queimadores à gás esse valor fica entre 2 à 5%.

3.4.3 Monóxido de carbono (CO)

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e venenoso. É produto da combustão incompleta de qualquer combustível que contenha carbono, sendo os automóveis os maiores geradores desse gás. É um parâmetro importante na otimização de qualquer combustão e sua elevada concentração causa danos à saúde humana. Alguns sintomas são falta de ar, tontura, dor de cabeça e distúrbios visuais, isso devido a redução da absorção de oxigênio pelo sangue, uma vez que o monóxido de carbono combina com a hemoglobina (HINRICHS, 2003). Se uma pessoa respirar o ar de um ambiente com uma concentração de 700 ppm de CO por mais de três horas dificilmente ela sobreviveria. O valor limite para o ser humano é de 50 ppm. Os valores de emissões para um queima considerada eficiente ficam entre 80 à 150 ppm para queimadores a óleo e de 80 à 100 ppm em queimadores à gás.

3.4.4 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Presentes na natureza em vários estados de oxidação, sendo que o elemento oxidado (Nitrogênio) vem do próprio ar e são gerados principalmente pelos automóveis e usinas elétricas, o monóxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2) são os mais comuns. São formados em altas temperaturas (combustão) quando o nitrogênio (N_2) se combina com o oxigênio do ar (O_2) formando inicialmente monóxido de nitrogênio (NO) e se

este ainda se oxidar forma o dióxido de nitrogênio (NO_2). Este último um gás incolor, é considerado um veneno podendo provocar danos irreversíveis ao sistema respiratório animal. O efeito ao ser humano não é de imediato preocupante, no entanto seu efeito secundário é a causa de grande preocupação, com a formação do *smog* fotoquímico, resultado da absorção de luz pelo NO_2 deixando o ar atmosférico com uma coloração marrom, podendo causar irritação dos olhos, visibilidade reduzida além de doenças respiratórias. Esse efeito é devido a presença de ozônio em camadas inferiores da atmosfera, com a incidência da energia da luz sobre a molécula de NO_2 essa se desoxida, combinando com outra molécula de O_2 formando o ozônio (O_3) (HINRICHS et al. 2003). Valores típicos de emissão de NO_2 durante a combustão em queimadores de óleo e gás está entre 50 e 100 ppm.

3.4.5 Óxidos de enxofre (SO_x)

Gás incolor, tóxico e com odor sufocante é resultado da oxidação do enxofre e os principais são o SO_2 e SO_3 . Um dos grandes vilões na emissão desse poluente é o carvão, o qual pode conter até 6% de enxofre por peso. A natureza também incorpora uma parte de enxofre a atmosfera através de sulfeto de hidrogênio e sulfatos resultado da decomposição orgânica e da maresia. A inalação de dióxido de enxofre dependendo da concentração pode acarretar doenças respiratórias graves principalmente em crianças e idosos (HINRICHS et al. 2003).

Outro grande problema na liberação desse gás é o acontecimento da chuva ácida, que tem como fonte principal o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , resultado da oxidação do dióxido de enxofre em combinação com vapor de água. Valores típicos na emissão de SO_2 em queimadores a óleo é de 180 à 220 ppm.

3.4.6 Hidrocarbonetos (C_xH_x)

Compostos por átomos de carbono e hidrogênio são formados principalmente quando a combustão ocorre de forma incompleta lançados a atmosfera compostos como metano (CH_4), butano (C_4H_{10}) e benzeno (C_6H_6). A natureza também emite uma parcela

desses hidrocarbonetos presentes na atmosfera através da decomposição biológica da vegetação (CH_4), no entanto os mais reativos são aqueles associados à atividade humana (HINRICHS et al. 2003). Em queimadores a óleo é tolerável emissões abaixo do que 50 ppm.

3.4.7 Particulados

Os particulados nada mais são do que as pequenas partículas sólidas que são lançadas ao ar juntamente com os gases de combustão. Podem afetar a respiração e provocar o agravamento de doenças cardiovasculares. Classificam-se conforme seu diâmetro. Poeira, cinza vulcânica, pólen e fagulhas de combustão são exemplos de particulados. Podem ainda ser carregados pela atmosfera, nesse caso são conhecidos com aerossóis, devido sua forma sólida ou líquida suspensa no ar. A preocupação maior está em partículas de pequeno diâmetro menor que 10 *mícrons*, já que podem alcançar regiões mais baixas do sistema respiratório. Simbolizamos a quantidade de particulados totais em suspensão através do PTS. Nos EUA aproximadamente sete milhões de PTS são emitidas por ano (HINRICHS et al. 2003).

3.5 MEDIÇÕES E CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE COMBUSTÃO

A seguir será detalhada a forma de cálculo dos principais parâmetros de combustão medidos pelo analisador de gás usado no trabalho. Esse analisador é composto por células dedicadas à medição de oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO) e por termopares para medição de temperatura, sendo um deles instalado no próprio equipamento para medição da temperatura ambiente e outro na sonda de medição para medir a temperatura dos gases de combustão. Esses parâmetros medidos diretamente pelo analisador de gases servem de referência para o cálculo dos outros parâmetros como eficiência, excesso de ar. Todas as fórmulas para cálculo dos parâmetros são tiradas dos manuais dos analisadores de gases de combustão da TESTO.

3.5.1 Dióxido de carbono (CO₂)

O nível de dióxido de carbono presentes nos gases de combustão fornece uma indicação da qualidade (eficiência) do queimador. Se a proporção de CO₂ comparada com o excesso de ar é alta (combustão completa) isso indica que as perdas de calor dos gases de combustão são baixas. Para cada combustível existe um limite teórico de emissão máxima de CO₂ durante a queima, é o parâmetro CO₂^{máx} que é determinado pela composição química do combustível. Isso não quer dizer que durante a queima esse valor tenha que ser atingido. A equação para o cálculo de CO₂ é dada por:

$$CO_2 = \frac{CO_{2máx} \cdot (21\% - O_2)}{21\%} \quad (3.6)$$

Onde CO₂ é específico para cada combustível (ver apêndice) e O₂ é o nível de oxigênio medido em percentual.

3.5.2 Razão

Analisa a proporção da formação de monóxido de carbono e dióxido de carbono durante a combustão, e é calculado através da equação:

$$Razão = \frac{CO(\%)}{CO_2(\%)} \quad (3.7)$$

onde CO e CO₂ são mensurados em percentuais.

3.5.3 Perda por chaminé (qA)

É dado pela diferença entre o calor liberado junto com os gases de combustão e o nível de calor do ar ambiente sempre relacionado com o poder calorífico líquido do combustível. É um importante indicador no cálculo da eficiência de uma combustão uma vez

que quanto maior a perda pela chaminé pior a eficiência resultando em baixo rendimento. E então considerada uma perda de energia já que a energia transformada pelo combustível esta sendo lançada ao ar sem qualquer aproveitamento. A equação para cálculo das perdas por chaminé é calculada através do percentual de oxigênio liberado na combustão, das temperaturas dos gases de combustão e de alguns fatores específico do combustível. As perdas por chaminé podem ser calculadas usando a equação:

$$qA(\%) = \left(\frac{A}{21\% - O_2(\%)} + B \right) \cdot (TG - TA) + C \quad (3.8)$$

As variáveis A, B e C são os fatores específicos do combustível e podem ser consultadas no apêndice no final deste trabalho.

3.5.4 Eficiência bruta (Ef_{Bruta})

Eficiência bruta é calculada considerando o calor latente do vapor de água contido nos gases de exaustão. Assim, no cálculo de perda de gases de combustão o poder calorífico bruto do combustível é utilizado. A equação de cálculo é dada por:

$$Ef_{Bruta} = 100 - \left[\left(\frac{K_{Bru} \cdot (TG - TA)}{CO_2} \right) + \left(\frac{(MH_2O + 9) \cdot (2488 + 5,1 \cdot TG - 4,2 \cdot TG)}{Q_{Bru} \cdot 100} \right) - \left(\frac{K_1 \cdot \left(\frac{CO}{1000} \right)}{\left(CO_2 + \frac{CO}{1000} \right)} \right) \right] \quad (3.9)$$

Onde CO_2 é dado em percentual de volume, CO em ppm, TG e TA são as temperaturas dos gases de combustão e do ambiente respectivamente e K_{Bru} , K_1 , MH_2O , H, Q_{Bru} são parâmetros específicos do combustível (ver apêndice). Mais rapidamente a eficiência bruta pode ser calcula através das perdas por chaminé, qA, como a seguir:

$$Ef_{Bruta} = 100\% - qA \quad (3.10)$$

3.5.5 Eficiência líquida ($Ef_{Liquida}$)

Eficiência líquida é calculada na análise de gases de combustão quando nenhum vapor de água e, portanto, apenas o calor sensível contido nos gases de combustão é considerado. Para o cálculo, portanto, o valor calorífico líquido do combustível é usado. Dessa forma temos que o calculo dessa eficiência é dado por:

$$Ef_{Liquida} = 100 - \left[\left(\frac{K_{Liq} \cdot (TG - TA)}{CO_2} \right) + \left(\frac{(MH_2O + 9) \cdot (2,1 + 8,2 \cdot TG - 4,2 \cdot TG)}{Q_{Liq} \times 1000} \right) - \left(\frac{K_1 \cdot \left(\frac{CO}{1000} \right)}{Q_{Bru} \cdot \left(CO_2 + \frac{CO}{1000} \right)} \right) \right] \quad (3.11)$$

Onde CO_2 é dado em percentual de volume, CO em ppm, TG e TA são as temperaturas dos gases de combustão e do ambiente respectivamente, K_{Liq} , K_1 , MH_2O , H, Q_{Liq} , Q_{Bru} são parâmetros específico do combustível (ver apêndice).

3.5.6 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

O termo óxidos de nitrogênio se refere a soma dos componentes, monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2) e é calculado através da equação:

$$NO_x = NO + (NO_{2add} \cdot NO) \quad (3.12)$$

onde NO é o valor de oxido de nitrogênio medido e NO_{2add} é o fator de adição de NO_2 para pequenos fornos (exceto queimadores de condensação) a proporção de NO para NO_2 é sempre a mesma (97% de NO e 3% de NO_2). Dessa forma os óxidos de nitrogênio (NO_x) são

calculados a partir do monóxido de nitrogênio (NO) medido. Sendo assim o $\text{NO}_{2\text{add}}$ pode ser usado como um fator de 0,03. Caso necessite de uma medida mais precisa os valores de NO e NO_2 devem ser medidos separadamente e somados.

3.5.7 Excesso de ar

Calculado a partir da relação entre a quantidade de ar presente numa combustão e a quantidade de ar teórica necessária para a combustão, podendo ser calculada através da equação abaixo:

$$\lambda(\%) = \left(\frac{21}{21 - O_2(\%)} - 1 \right) \cdot 100 \quad (3.13)$$

onde O_2 é o valor do oxigênio medido nos gases de combustão.

Na figura 3.8 é apresentado um diagrama das curvas dos principais parâmetros de combustão de um queimador. A máxima eficiência em uma combustão geralmente ocorre com ligeiro excesso de ar. Na figura é fácil observar que a faixa ideal de operação de queimadores, ou seja, onde se tem a máxima eficiência ocorre com baixo percentual de oxigênio e perdas por chaminé, alta emissão de CO_2 (queima completa) e baixa emissão de monóxido de carbono (queima completa).

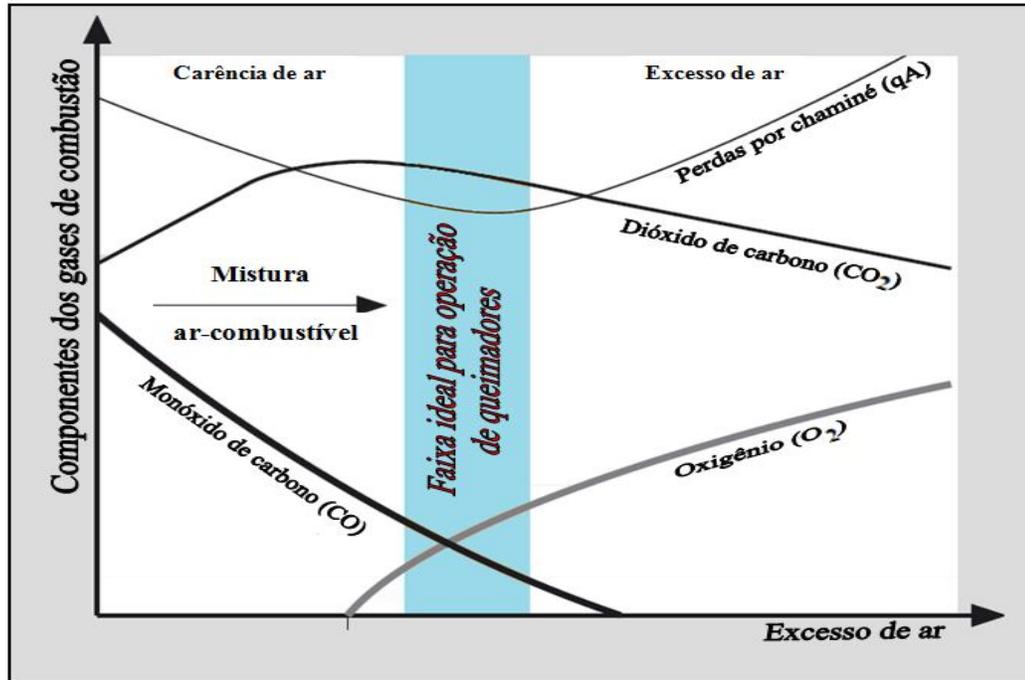


Figura 3.8: Diagrama de Combustão (manual Teste).

3.5.8 Monóxido de carbono não diluído

$$CO_{\text{não diluído}} = CO(\text{ppm}) \cdot \frac{21}{21 - O_2(\%)} \quad (3.14)$$

Onde CO e O_2 são os valores de monóxido de carbono e oxigênio medidos respectivamente.

3.6 ANÁLISE DE GASES NA COMBUSTÃO DE BIOMASSA

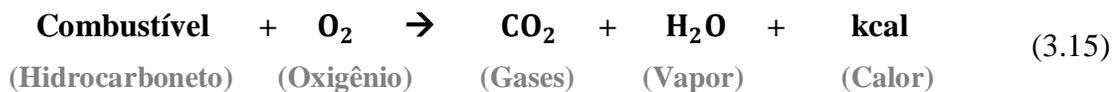
Em todo e qualquer processo de combustão faz-se necessária uma avaliação dos gases de exaustão antes de os mesmo serem lançados a atmosfera. Legislações limitam as emissões de poluentes no País. Os poluentes mais comuns emitidos dependendo do tipo de combustão são: monóxido de carbono (CO), o qual é formado quando se tem uma combustão

incompleta, onde parte do carbono não reage com o oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2) e óxido de nitrogênio (ALMEIDA, 2007).

Para a redução e controle desses poluentes faz-se necessário um monitoramento dos gases de exaustão durante a combustão. Os parâmetros analisados numa combustão não só se restringem aos poluentes acima citados, mas a outros parâmetros que estão associados ao controle de suas emissões, dentre eles temos o O_2 liberado, perdas, eficiência de combustão, temperatura do ar e do gás de exaustão.

Além disso, através da análise da composição dos gases de combustão é possível saber a eficiência da combustão possibilitando uma correção e a otimização do processo de acordo com o desejado. Hoje diversos tipos e modelos de analisadores de gases de combustão são utilizados para monitorar e analisar processos nos quais ocorre reação de combustão, produzindo a cada instante informações ao operador das correções que devem ser realizadas, a partir dos valores obtidos na análise, para otimizar o processo.

A reação de combustão mais largamente utilizada na indústria é a que utiliza o oxigênio como elemento comburente, equação 3.15. Através do teor oxigênio nos gases de exaustão pode-se indicar uma boa ou má combustão, levando a concluir o percentual de eficiência da queima.



A análise e medição dos parâmetros coletados na exaustão dos gases em uma combustão é a forma mais simples para verificar a viabilidade, grau de poluição e eficiência de qualquer processo de combustão. Sendo a análise dos gases uma das formas que objetiva diminuir a emissão de gases como: monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e particulados. Na literatura são inúmeros os trabalhos sobre combustão que utilizam a análise dos gases de exaustão para otimização e monitoramento de processos de queima. A seguir são analisados alguns artigos sobre análise de gases de combustão de diversos tipos de biomassas. Deu-se preferência a trabalhos que utilizam analisador de gás portátil semelhante ao usado no trabalho.

GONZALES et al. (2005) analisaram a combustão de diferentes resíduos de amêndoas em uma caldeira de 12 kW para fins de aquecimento doméstico. Eles analisaram os valores de CO_2 , CO, O_2 , temperatura dos gases, perda de calor sensível, excesso de ar e eficiência da combustão com um analisador de gases. Para cada situação na qual foram variadas as vazões dos resíduos para caldeira. Eles concluíram que a maior eficiência obtida, de 87,9%, foi a mistura de poda de árvores de amêndoa (75%) e sedimentos florestais (25%) com uma vazão de aproximadamente 2 kg/h. Concluíram também que com o aumento no fluxo de massa é reduzido o teor de O_2 ocasionando o aumento do teor de CO_2 , da temperatura dos gases de exaustão e da eficiência de combustão e que a queima da casca de amêndoas, devido seu baixo poder calorífico, é a que produz maior teor de monóxido de carbono e cinzas. Em outro trabalho GONZALES et al. (2006) estudaram a combustão de resíduos de culturas energéticas, *pellets* de sorgo, resíduos florestais, amêndoas, tomates e cana de açúcar em uma caldeira de 12 kW de potencia. Eles analisaram os valores de CO_2 , CO, O_2 , perdas por chaminé, excesso de ar além da eficiência de combustão em cada condição, condições estas determinada pela variação da vazão de resíduos para a caldeira e através da mistura entre eles. Concluíram que a queima mais eficiente, de 87,2%, foi obtida com a mistura de resíduos de amêndoas (75%) e sorgo (25%) num fluxo de massa de 2 kg/h. A queima de *pellets* de sorgo apresentaram a desvantagem de acumularem cinzas na saída da chaminé além de possuírem baixo ponto de fusão. Eles observaram ainda que o aumento da vazão de resíduos para a caldeira implica na diminuição no teor de O_2 , excesso de ar, perdas de calor e o aumento no percentual de CO_2 , na temperatura dos gases de exaustão e aumento na eficiência.

KUPRIANOV et al. (2010) estudaram a queima da casca de arroz hidratada em uma câmara de combustão do tipo leito fluidizado equipada com um sistema de distribuição de ar realizado por um ventilador instalado na base da câmara e através de entradas tangenciais de ar secundárias. Eles analisaram as concentrações de O_2 , CO, NO, excesso de ar assim como os perfis de temperatura radial e axial ao longo da câmara. Os pesquisadores alimentavam a câmara variando o teor de umidade da casca de arroz e o excesso de ar em cada caso. Eles observaram ser possível o controle de redução nos valores de NO e CO durante a combustão. O primeiro através do aumento da umidade do combustível e o segundo com auxílio da entrada de ar secundária, obtendo uma eficiência de combustão em torno de 99%. Anteriormente KUPRIANOV et al. (2006) tinham estudado a co-combustão do bagaço da cana de açúcar em sua forma bruta com casca de arroz em um incinerador de leito fluidizado

de forma cônica. Eles analisaram os percentuais de O_2 , CO_2 , CO e NO presente nos gases de exaustão além dos perfis de temperatura ao longo do incinerador. Aqueles pesquisadores concluíram que a queima do bagaço de cana em sua forma bruta ou misturado em altas proporções com a casca de arroz se mostrou falha, porém descobriram que a queima da mistura da casca de arroz acima de 60% com o bagaço de cana em sua forma bruta mostrou se sustentável obtendo eficiências próximas de 96%. Observaram ainda que o incremento do bagaço de cana na mistura provoca a atenuação na emissão de NO e que o excesso de ar é a variável chave no controle da eficiência de combustão.

Em outro trabalho KUPRIANOV et al. (2004) estudaram a combustão de três tipos de biomassas (serragem, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar) em um incinerador cônico de leito fluidizado. Foram analisadas as emissões de CO, NO e o percentual de oxigênio em diversas alturas do incinerador além da eficiência de combustão para diferentes condições operacionais. Concluíram que a casca de arroz é o resíduo mais agressivo ao meio ambiente com maior emissão de CO. Já a serragem foi a que apresentou menores concentrações de CO e NO_x . Concluíram ainda que a mistura de serragem e bagaço de cana na presença de 5 a 10% de excesso de ar é a que apresenta maior eficiência, em torno de 99%.

SASTRE et al. (2003) estudaram os efeitos da redução de alguns poluentes com a mistura de óleo vegetal (óleo de girassol) e óleo diesel mineral. Os pesquisadores realizaram varias medições em uma caldeira modelo ROCA de 27 kW de potencia. Para cada percentual de mistura eles analisaram a temperatura dos gases, percentual de O_2 , CO e NO_x com um analisador de gases da TESTO modelo 342. Eles observaram que numa mistura de 50% de óleo vegetal ao diesel mineral reduz em 50% os valores de CO_2 e os níveis de emissão de CO sendo bastante atraente essa possibilidade de mistura de óleos vegetais a combustíveis originados do petróleo.

GAÑAN et al. (2005) avaliaram a operação de duas caldeiras do tipo piro tubular alimentadas por gásóleo ligadas em paralelo totalizando uma potencia de 465 kW. Eles variaram basicamente a pressão de injeção de combustível e o número de queimadores em operação e analisaram com um analisador portátil a emissão de CO, CO_2 e O_2 para cada condição além da eficiência de combustão. Concluíram que com o aumento da pressão de injeção de combustível o percentual de O_2 e CO diminuem assim com o CO_2 aumenta seja um

ou dois queimadores operando. A maior eficiência de combustão obtida por eles com a operação de um queimador foi de 95% numa pressão de 9 kgf/cm². Já na condição de dois queimadores operando a maior eficiência obtida foi de 93% na pressão de 12 kgf/cm².

MADHIYANON et al. (2006) também estudaram a queima da casca de arroz, porém em um incinerador de leito fluidizado ciclônico de 100 kW de potência. Segundo os autores o movimento ciclônico no interior do incinerador, gerado pelas entradas de ar laterais e lâminas na base do incinerador, aumenta a eficiência de combustão. Descobriram que o aumento da velocidade do ar nas laterais aumenta a fluidização reduzindo a eficiência de combustão. Obtiveram no incinerador com geração de ciclones eficiências próximas de 99% e emissões de CO e NO_x variando entre 50 e 400 ppm e 350 e 425 ppm respectivamente. Outra grande vantagem detectada pelos pesquisadores com esse tipo de incinerador foi a uniformidade na distribuição das temperaturas no interior da câmara, efetivando o sucesso do efeito ciclônico gerado no interior do incinerador.

Mais recentemente em seu outro trabalho MADHIYANON et al. (2010) desenvolveram uma câmara de combustão compacta operando em leito fluidizado com capacidade operacional de 250 kW para a queima da casca de arroz. Eles analisaram a eficiência de combustão, intensidade das taxas de calor além das emissões de poluentes como NO_x e CO. Concluíram ser possível obter eficiências altas com a operação da câmara sem um resíduo secundário em seu leito, isso porque no interior são criados vórtices provocando movimentos de recirculação pelas três entradas de ar. Eles obtiveram uma eficiência máxima de 99,8%, numa fluidização com velocidade do ar entre 0,5 e 0,6 m/s e um excesso de ar entre 80 e 130% a plena carga. Observaram ainda que o aumento da velocidade de fluidização causava a queda na eficiência e o aumento no excesso de ar provoca o aumento nas emissões de CO e NO_x.

DÍAZ et al. (2008) avaliaram as emissões de CO, NO_x, particulados e a eficiência da combustão de alguns resíduos nativos da Espanha. Observaram que a emissão de CO pode ser controlada através do excesso de ar e que a formação de óxidos de nitrogênio se deve principalmente pela presença de nitrogênio no próprio resíduo. Observaram ainda que a queima de alguns tipos de resíduos liberam bastantes particulados para atmosfera.

ALMEIDA et al. (2007) avaliaram os gases de combustão produzidos pela queima de lenha em olarias no estado da Paraíba. Analisaram as emissões de O_2 e CO_2 além de perdas e eficiência de combustão. Ao final verificaram que os teores de CO_2 na saída do forno ficaram em média com 2,2 %, indicando baixa eficiência na combustão e que a queima acontecia de forma incompleta devido ao excesso de ar dentro do forno aumentando o consumo de lenha. Observaram ainda grandes perdas de calor através dos gases de exaustão devido ao não controle de temperatura no interior do forno.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Basicamente a metodologia adotada nesse trabalho acontece através de ensaios práticos com a realização da combustão assistida de glicerol em um pequeno forno desenvolvido para este fim.

O forno utilizado nas pesquisas é construído em aço inox e possui as seguintes dimensões: 0,75m de altura, 0,60m de larguras. Sua chaminé possui 0,40m de altura com um diâmetro interno de 60,3 mm e diâmetro externo de 63,5 mm. O acesso ao interior do forno é feito por uma portinhola em uma das laterais, por onde também se pode controlar a entrada de ar para o interior do forno, suas dimensões são 0,52 m por 0,10 m. A figura 4.1 apresenta o forno usado para realizar os experimentos.



Figura 4.1: Forno utilizado.

Para o estudo foi utilizado um queimador de GLP da *Jackwall*, nº 3/74, o mesmo possui um comprimento de 13,5 cm e um diâmetro na saída do queimador de 1,7 cm. Seu consumo médio é de aproximadamente 190 gramas de GLP por hora. O orifício por onde passa o gás possui 0,30 mm de diâmetro oferecendo uma temperatura máxima da chama próxima de 1050 °C conforme especificação do fabricante. Na figura 4.2 tem-se a figura do queimador instalado no forno.



Figura 4.2: Queimador atmosférico.

O GLP utilizado foi o de um botijão convencional de 13 kg, semelhante aqueles usados em residências. O produto foi analisado em laboratório e suas principais características físico-químicas estão dispostas na tabela 4.1. Preferiu-se por não utilizar nenhum redutor de pressão no botijão ao queimador, visto que o fabricante do queimador sugere trabalhar com uma pressão próxima daquela do interior do botijão, entre 5 e 7 kgf/cm².

Tabela 4.1 – Características físico-químicas do GLP (Petrobras).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO	RESULTADO
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	D 1657	561,2
Metano	% volume	D 2163	0,00
Etano	% volume	D 2163	0,52
Propano	% volume	D 2163	23,42
Propeno	% volume	D 2163	13,75
Butanos	% volume	D 2163	33,13
Pentanos e mais pesados	% volume	D 2163	0,28
Butenos	% volume	D 2163	28,90
Pressão de vapor a 37,8 °C	kPa	D 2598	679
Enxofre total	mL	D 6667	74,8
Água livre	-	Vis 003	Ausente

Para evitar o entupimento do orifício do queimador com qualquer tipo de impurezas vindas com o GLP, foi instalado um filtro de gás logo após válvula de saída do botijão. As principais características do filtro utilizado são mostradas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Características construtivas do filtro de gás (COMAP LTDA).

CARACTERÍSTICAS	Filtro de Gás 004400 NP
Fabricante	COMAP do Brasil LTDA.
Temperatura de trabalho	- 20 °C à + 60 °C
Pressão máxima de entrada	19 kgf/cm ²
Faixa de pressão de trabalho	0,5 à 19 kgf/cm ²
Refil (elemento filtrante)	Diâmetro = 16 mm
	Comprimento = 32,5
	Poros = 75 µ
Conexão de entrada e saída	1/4"
Vazão máxima recomendada (GLP)	Pressão de 2,5 bar – 15 kg/h
	Pressão de 1,5 bar – 25 kg/h
	Pressão de 30 mbar – 3 kg/h

O glicerol utilizado foi gerado na usina de biodiesel de Quixadá, no Ceará, originado a partir do processamento de oleaginosas na seguinte proporção: 20% algodão e 80% soja. O produto foi analisado no laboratório da própria usina e seus principais parâmetros físico-químicos são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Características físico-químicas do glicerol (Petrobras biocombustíveis).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO	RESULTADO
Aspecto	-	Visual	L.I.I.*
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	ASTM D-4052	1253
Teor de Água	% massa	ASTM E-203	9,8
Cinzas	% massa	Método CENPES	5,8
Glicerol	% massa	Método CENPES (Adaptação AOCS)	81,8
MONG	% massa	ISO 2464	2,6
Cloreto	% massa	Método de Mohr	3,2
pH	-	Papel de pH	6,0
Viscosidade Cinemática à 20°C	cSt	D 445	210,3
Viscosidade Cinemática à 40°C	cSt	D 445	70,83

* Límpido e isento de impurezas

O glicerol foi armazenado em um reservatório a uma determinada altura para facilitar o escoamento do produto até o forno. A vazão do produto era ajustada por uma válvula do tipo conta-gotas de equipo de soro medicinal. Um pequeno duto de aço inoxidável medindo 3,74 mm de diâmetro interno e 6,4mm de diâmetro externo foi utilizado como meio de escoamento do glicerol até o queimador.

O glicerol que chega ao forno é gotejado em um pequeno recipiente de alumínio para onde a chama estava direcionada. Nesse recipiente também era contida as cinzas geradas pela queima do glicerol. Na figura 4.3 é apresentado um diagrama esquemático com os equipamentos utilizado nas pesquisas.

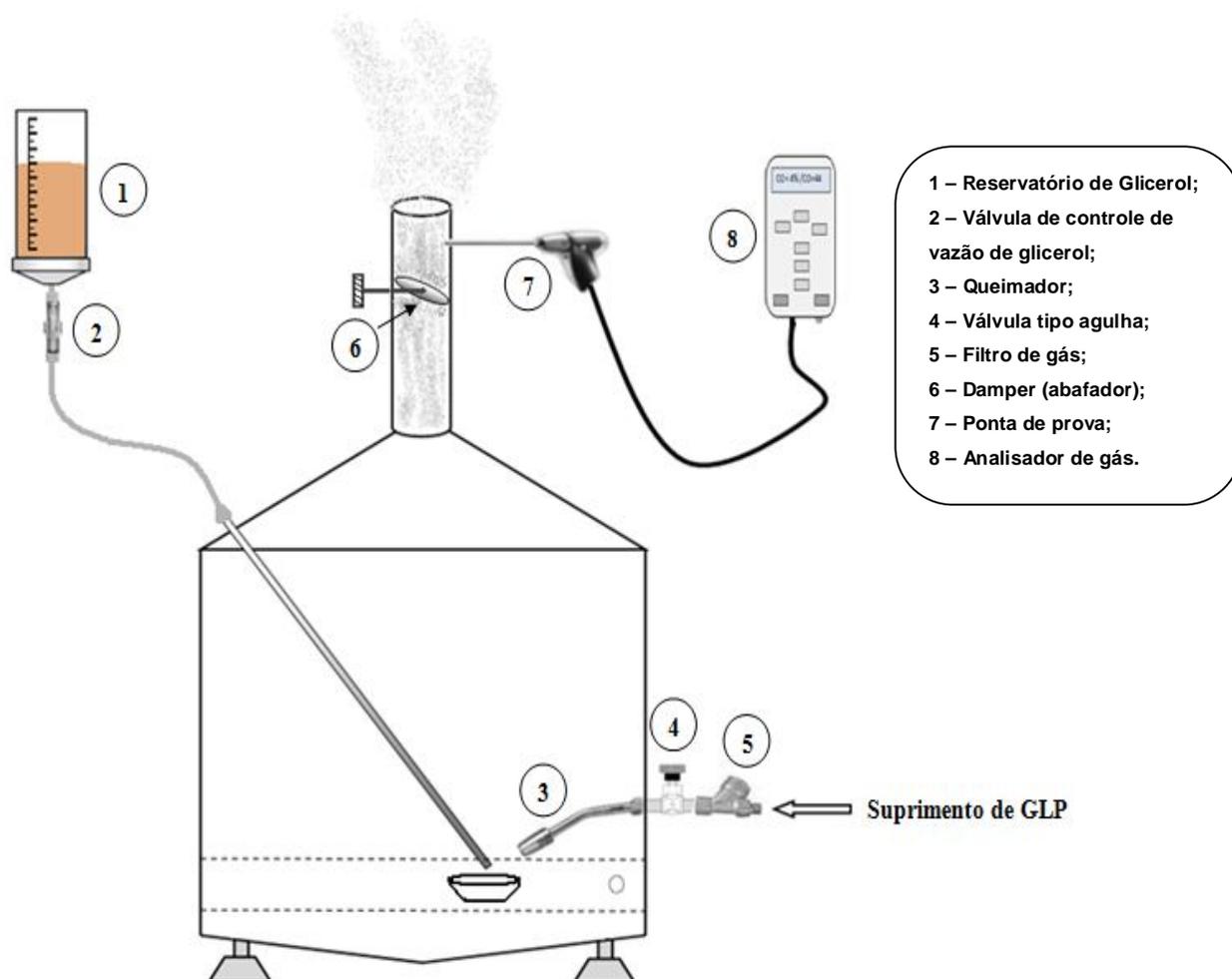


Figura 4.3: Diagrama esquemático dos materiais utilizados.

As vazões de glicerol adotadas para o estudo foram de 0, 7, 15, 22 e 30 gotas por minuto o que equivale respectivamente a 0, 0,03, 0,06, 0,09 e 0,12 litros por hora de glicerol. Essa correlação de volumes foi obtida com a ajuda de um béquer graduado. Essas vazões foram adotadas empiricamente a partir dos poderes calorífico do glicerol e do GLP. As vazões de glicerol utilizadas equivalem a aproximadamente 5%, 10%, 15% e 20% da potência do queimador de GLP utilizado nas pesquisas como demonstrado a seguir.

Considerando o poder calorífico do GLP utilizado de 11.065 kcal/kg (GARCIA, 2002) e sabendo que o queimador utilizado no estudo possui um consumo aproximado de 190 gramas por hora (dados do fabricante) tem-se que a potência do queimador é de 2.102 kcal/h, o que equivale a 8.788 kJ/h ou ainda 2441 Watts. Já para o glicerol bruto seu poder calorífico é de aproximadamente 3800 kcal/kg (METZGER, 2007), no entanto como o glicerol utilizado possui aproximadamente 80% de pureza temos que em um quilo de glicerol um poder calorífico de apenas 3040 kcal/kg. Sendo sua massa específica de 1253 kg/m³ (tabela 4.3), numa vazão de 0,06 l/hora ou 1 ml/minuto tem-se o equivalente a 0,07 kg/h, ou seja, uma potência de 213 kcal/h ou ainda 893.760 J/h o que nos proporciona uma potência de até 248 Watts. Esse valor é aproximadamente 10% da potência do queimador (2441W). Dessa forma, para efeito de estudo pode-se considerar as vazões de 0,03 l/h (7 gotas por minuto), 0,06 l/h (15 gotas por minuto), 0,09 l/h (22 gotas por minuto) e 0,12 l/h (30 gotas por minuto) como uma potência adicional ao sistema de 5, 10, 15 e 20% respectivamente comparada a potência do queimador de GLP. Essa inserção de glicerol ao sistema permite uma redução do consumo do combustível principal, no caso o GLP, mantendo a mesma potência de aquecimento do sistema.

Para realizar as medidas dos principais parâmetros de combustão foi utilizado um analisador de gases da TESTO, Modelo 300-2 LL conforme apresentado na figura 4.4. Esse analisador é composto por células dedicadas a medição de oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO) e por termopares para medição de temperatura, sendo um deles instalado no próprio equipamento para medição da temperatura ambiente e outro na sonda de medição para medir a temperatura dos gases de combustão. Esses parâmetros medidos diretamente pelo analisador de gases servem de referência para o cálculo dos outros parâmetros como excesso de ar, eficiência bruta e líquida, óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono não diluído.

No capítulo 3 já foram mencionadas e explicadas as fórmulas de cálculo dos parâmetros de combustão. As medições eram feitas sempre após a estabilização dos parâmetros e com a ponta de prova colocada logo na saída da chaminé do forno. A vazão de sucção dos gases pelo analisador durante as medições foram padronizadas em 0,70 litro por minuto e os fatores específicos (apêndices) usados para o cálculo dos parâmetros de combustão foram sempre os mesmos, baseados na queima de GLP, mesmo com um percentual de queima de glicerol, uma vez que não se tem a opção de selecionar uma mistura de combustíveis no analisador.



Figura 4.4: Analisador de gás TESTO 330-2 LL (manual Testo).

A tabela 4.4 descreve as incertezas de medições, a faixa e a resolução de medição realizada por cada célula de medição do analisador utilizado.

As medições ocorreram da seguinte forma: inicialmente foram medidos os parâmetros apenas da combustão do GLP, essa primeira fase objetivava otimizar a combustão através do controle de algumas variáveis intrínsecas ao processo de combustão como, controle de vazão de combustível e entrada de ar para o interior do forno, focando a redução do

excesso de ar gerado e a emissão de monóxido carbono elevando a eficiência da combustão. Importante salientar que as medições realizadas só eram consideradas após as repetições dos resultados oferecendo maior representatividade aos dados coletados.

Tabela 4.4 – Incertezas de medição do analisador de gás (manual Testo).

Parâmetro de combustão	Incerteza de medição	Resolução	Range
Temperatura	$\pm 0,5$ °C (0 a 100 °C)	0,1 °C	- 40 a 999,9 °C
O₂	$\pm 0,2$ Vol %	0,1 Vol. %	0 a 21 Vol. %
CO	± 10 ppm (0 a 200 ppm)	1 ppm	0 a 8000 ppm
	± 20 ppm (201 a 2000 ppm)		
	± 10 ppm (2001 a 8000 ppm)		
NO	± 5 ppm (0 a 200 ppm)	1 ppm	0 a 300 ppm
	$\pm 5\%$ do vm (101 a 2000 ppm)		
	± 10 do vm (2001 a 3000 ppm)		

Uma vez chegada a um ponto de otimização da queima inicia-se a segunda etapa do processo, na qual se tem a adição de glicerol a queima de GLP, nesse caso o glicerol funcionava como um combustível auxiliar. Nessa etapa os parâmetros de variação eram a vazão do glicerol e a entrada de ar para o interior do forno. Todas as medições foram realizadas semelhantes à fase anterior, para cada condição de queima era aguardada a condição de regime estacionário dos dados para a coleta dos parâmetros. Na figura 4.5 é apresentado um fluxograma básico das principais fases do processo.

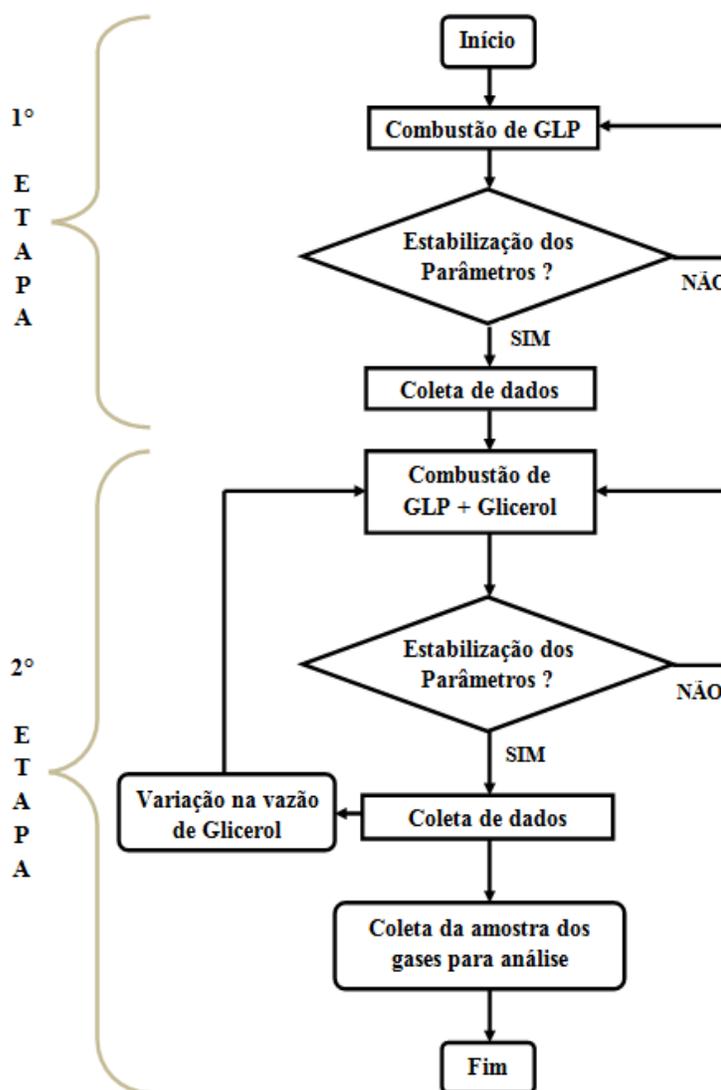


Figura 4.5: Fluxograma das etapas do processo.

Todas as medições foram realizadas com o uso de equipamentos de proteção individual (EPI's) para maior segurança evitando contaminações e inalação dos gases de exaustão como apresentado na figura 4.6. Os EPI's utilizados foram óculos de proteção, luvas, macacão contra contaminação de produtos químicos e mascaras equipadas com filtros de carvão ativado capaz de filtrar gases ácidos e vapores orgânicos, substâncias essas que poderiam conter nos gases de exaustão, a exemplo da acroleína. Foi disponibilizado também um extintor de pó químico durante as medições para maior segurança em caso de incidentes.



Figura 4.6: Realização de medidas com uso de EPI's.

5 RESULTADOS E ANÁLISES

A seguir são apresentados os resultados das medições realizadas durante a combustão do glicerol residual de biodiesel em cinco vazões predeterminadas são elas: 0,00 (l/h), 0,03 (l/h), 0,06 (l/h), 0,09 (l/h) e 0,12 (l/h). Sendo que a vazão zero refere-se somente a queima de GLP. Para cada vazão foram realizadas varias medições para maior representatividade dos resultados, os valores que são apresentados em cada ponto nos gráficos são referentes à média aritmética das medições para cada vazão, por isso alguns valores. Durante as medições de poluentes, como CO e NO_x, preocupou-se em fixar o teor de oxigênio no interior do forno em 6%, equivalente a 40% de excesso de ar, conforme procedimento internacional para medição de poluentes. Esse procedimento permite dar maior representatividade aos resultados das emissões dos poluentes durante uma combustão, já que esses valores podem facilmente ser reduzidos com a diluição do gás no ar atmosférico.

Antes do início da combustão do glicerol foi realizada uma otimização na operação da câmara de combustão visando reduzir entradas indevidas de ar externa e obter o melhor posicionamento do queimador no interior da câmara.

5.1 PARÂMETROS DE COMBUSTÃO

Na figura 5.1 é apresentado o gráfico das temperaturas do gás de exaustão obtidas na saída na câmara de combustão. É notável o aumento da temperatura dos gases de exaustão com a inserção do glicerol. Com a queima somente do GLP tem-se uma média de temperatura próxima de 120 °C e com o aumento gradual da vazão de glicerol a temperatura vai se elevando proporcionalmente até aproximadamente 165 °C, a maior vazão de 0,12 (l/h). Esse aumento da temperatura indica uma adição de energia ao sistema. Esse aumento na energia do sistema poderia ser compensado com a redução do combustível principal, no caso o GLP, gerando uma economia como citado anteriormente.

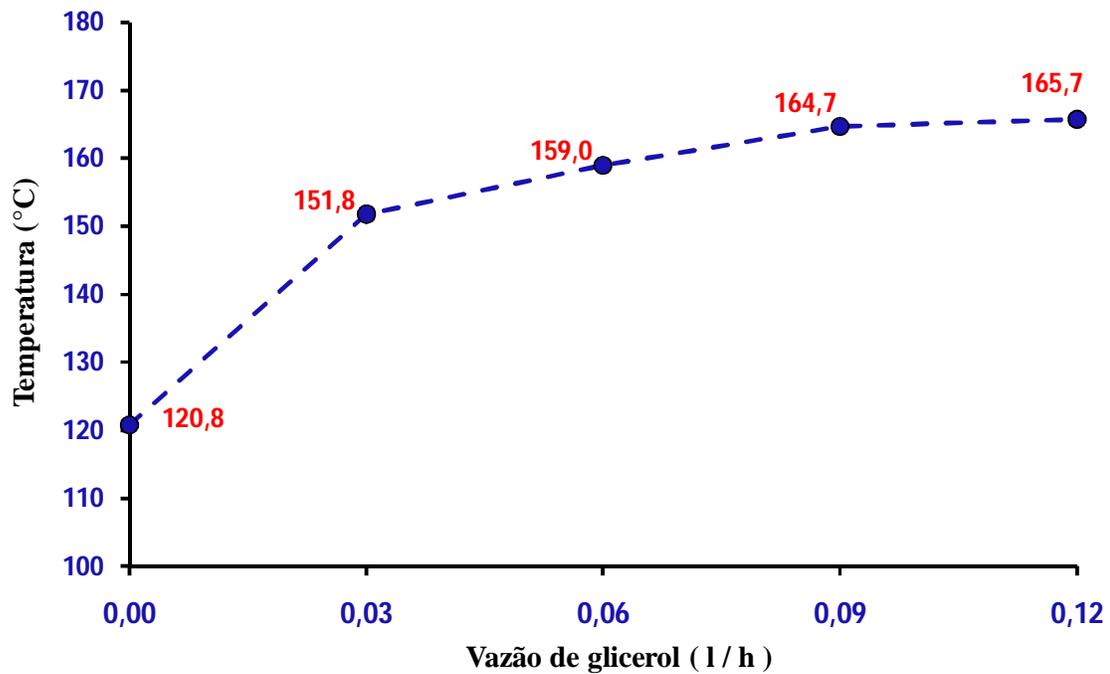


Figura 5.1: Medidas das temperaturas dos gases de exaustão

Os percentuais de oxigênio presente no gás de exaustão durante a combustão de glicerol nas diversas vazões são apresentados na figura 5.2. Os valores oscilaram de 12,3% à 8,9%, são valores considerados elevados numa queima industrial, o ideal seria abaixo de 4%, porém esses valores são aceitáveis para o nosso sistema, já que a combustão ocorria sem qualquer controle preciso da entrada de ar para o interior do forno. Esse gráfico nos permite observar também a redução do percentual de oxigênio com o aumento da vazão de glicerol, indicando um maior consumo de comburente para realização da queima, obedecendo a teoria estequiométrica da combustão.

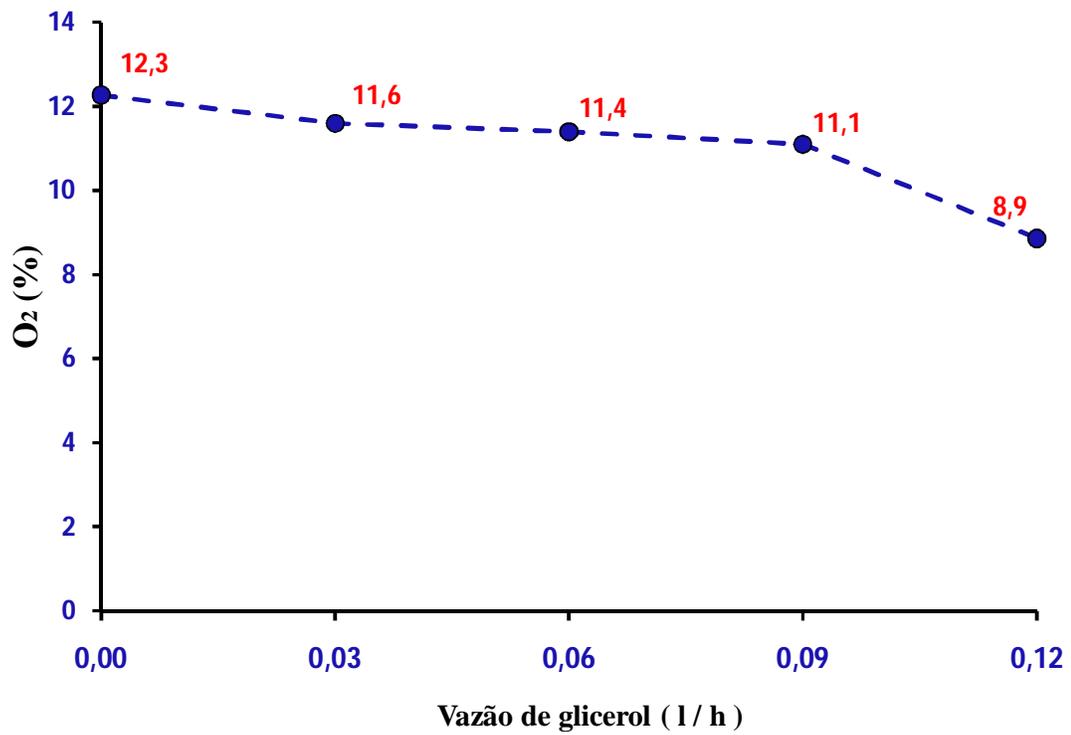


Figura 5.2: Concentração de O₂ no gás de exaustão nas diversas vazões de glicerol.

O percentual de dióxido de carbono oscilou em torno de 6 à 8%, porém os menores valores se deu devido ao excesso de ar nos gases de combustão provocando uma conseqüente queda na eficiência da combustão. Na figura 5.3 é mostrado o gráfico dos valores obtidos de dióxido de carbono nos gases de exaustão oriundos da combustão assistida do glicerol.

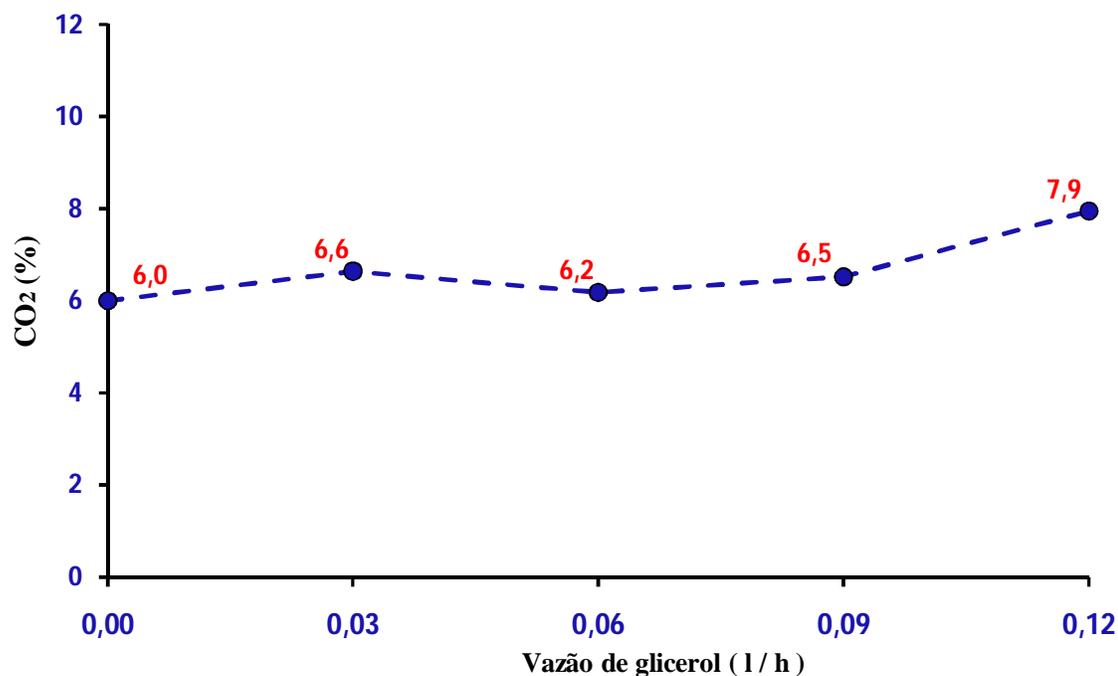


Figura 5.3: Valores obtidos de CO₂ durante as medições.

Na tabela 5.1 são apresentadas as medições onde se obteve os parâmetros de melhor eficiência de combustão para cada vazão. Com exceção da vazão zero, ou seja, somente a queima de GLP, para combustão de glicerol a maior eficiência medida foi de 91,5% correspondente a vazão de 0,12 (l/h). Já a figura 5.4 mostra o gráfico com pontos representando as médias das eficiências para cada situação de vazão. Essas eficiências podem ser consideradas boas quando comparadas com a combustão de outras biomassas.

Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos de melhor eficiência para cada vazão.

Parâmetro	Unidade	Vazão (l/h)				
		0,0	0,03	0,06	0,09	0,12
Oxigênio (O ₂)	%	11,3	10,6	12	11,1	6,1
Excesso de ar	%	117,3	101,8	133,1	111,8	41,1
Monóxido de carbono (CO)	ppm	48	253	556	557	879
Dióxido de carbono (CO ₂)	%	6,49	6,99	7,09	6,62	9,99
Eficiência Líquida (η)	%	92,7	90,6	90,4	89,3	91,5
Óxidos de nitrogênio (NO _x)	ppm	20	3	4	3	8

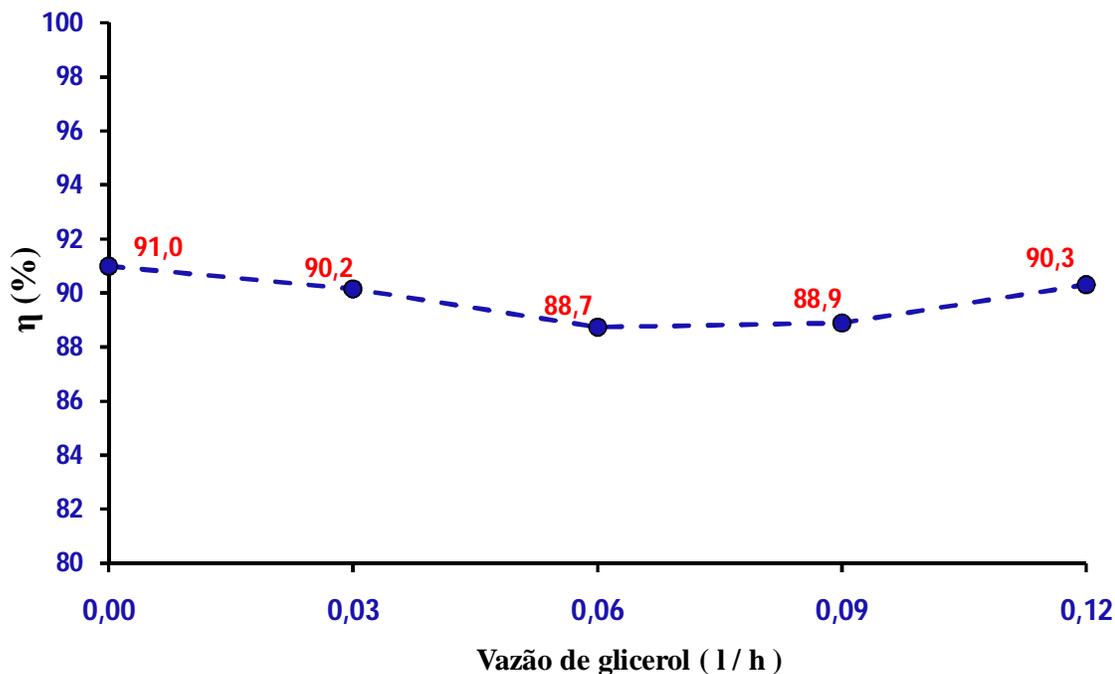


Figura 5.4: Eficiências obtidas com a combustão do glicerol em cada vazão.

A seguir são apresentados os gráficos com as emissões de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. As medições desses poluentes ocorreram na presença de 6% de oxigênio, equivalente a 40% de excesso de ar. Esse procedimento de medição, fixando o percentual de oxigênio em 6%, é adotado internacionalmente para a medição de poluentes, fornecendo maior representatividade dos resultados.

O monóxido de carbono se comportou de forma ascendente com o aumento da vazão de glicerol como mostrado no gráfico da figura 5.5. O aumento da presença de monóxido de carbono implica numa queima incompleta, ou seja, excesso de combustível e ausência de oxigênio. A unidade presente no glicerol e sua cadeia de carbono favorecem maior formação de CO devido ao alto teor de oxigênio e carbono presentes no combustível respectivamente. Mesmo não sendo uma combustão somente de glicerol os níveis de emissão de CO podem ser considerados aceitáveis quando comparado a combustão de outras biomassa, como pode ser observados em outros trabalhos como o de Gonzáles et al. (2004) onde queimam resíduos vegetais na forma de *pellets* para aquecimento doméstico. No estudo

os valores de CO para as condições de melhores eficiência variaram entre 1150 á 5454 ppm. Kuprianov et al. (2006) obtiveram valores bastante elevados de monóxido de carbono durante estudo da combustão do bagaço da cana de açúcar em uma câmara de leito fluidizado, os menores valores se aproximaram de 1500 ppm. Por outro lado em algumas condições de combustão obtiveram concentrações próximas de 13000 ppm.

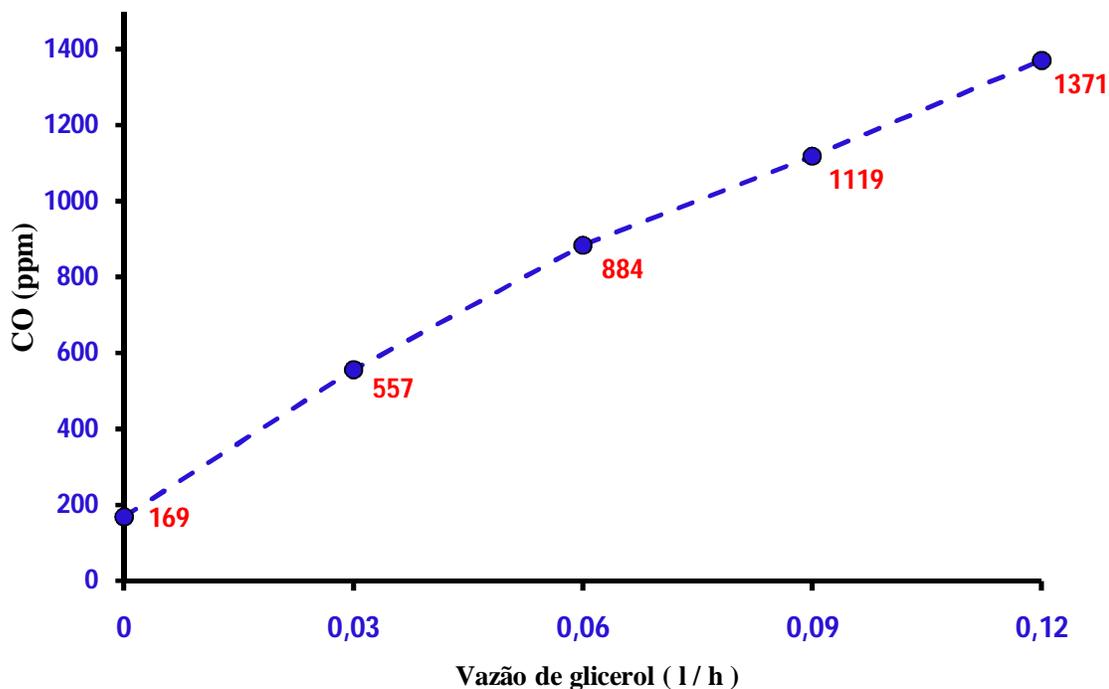


Figura 5.5: Concentração de CO a 6% de O₂ durante a combustão de glicerol.

Uma das formas de se reduzir o teor de monóxido de carbono é com o aumento de excesso de ar no interior da câmara. Para observar esse efeito foram feitas quatro medições na qual era variado o excesso de ar para o interior da câmara, esse controle de entrada de ar era feito pela portinhola da câmara de combustão, comentada anteriormente no capítulo 4. Na figura 5.6 é apresentado o gráfico dos valores de medição e a redução dos valores de CO com o aumento do excesso de ar para a vazão de glicerol em 0,12 l/h.

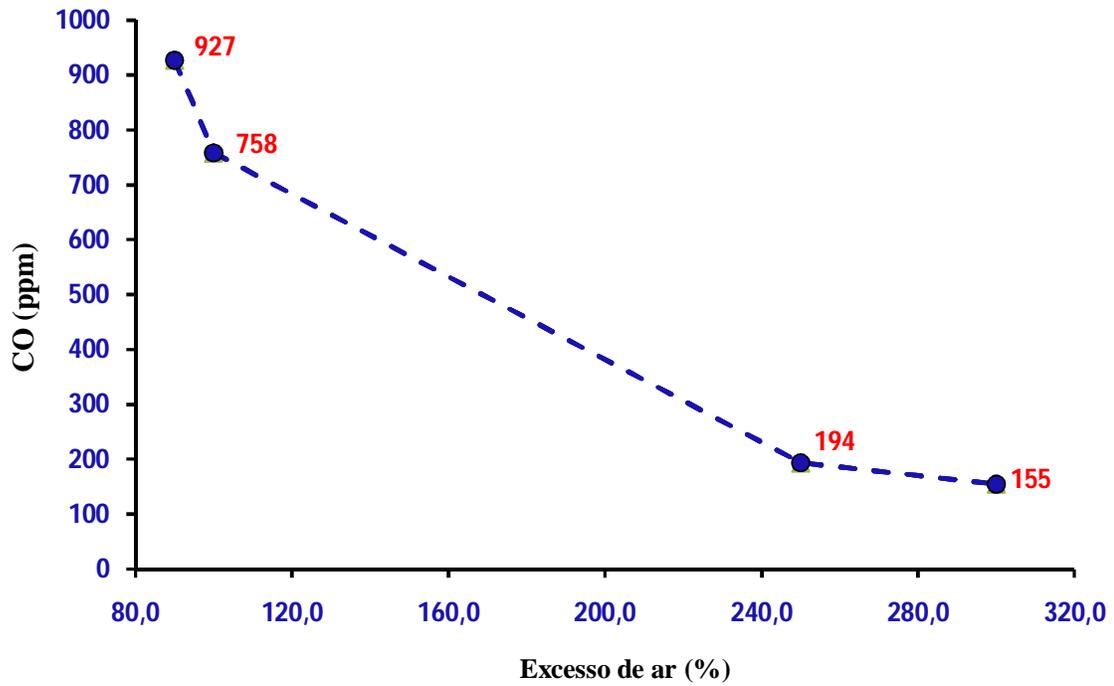


Figura 5.6: Variação de CO com o aumento de excesso de ar.

A figura 5.7 apresenta o gráfico com os pontos de medição para a vazão de 0,12 (l/h). As curvas mostram claramente o efeito do excesso de ar na variação do teor de CO.

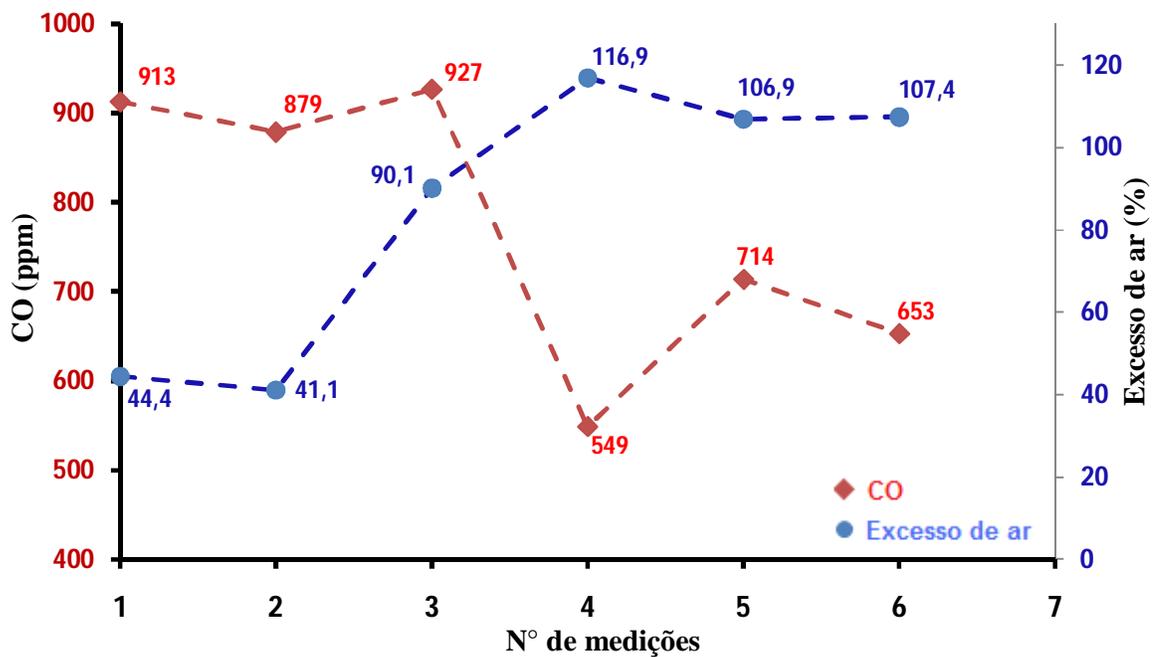


Figura 5.7: Influência do excesso de ar nos valores de CO (vazão de 0,12 litros por hora).

O NO_x , óxidos de nitrogênio, é um parâmetro que tem uma das maiores variações durante as medições como pode ser observado na figura 5.8. A queda acentuada dos valores de NO_x se deve basicamente à presença de água presente no glicerol, em torno de 10%. Essa umidade ajuda a reduzir a temperatura na zona primária de combustão diminuindo substancialmente a formação de compostos nitrosos. Esse efeito de redução dos compostos nitrosos, NO , NO_2 e NO_3 com a presença de água é bastante usado na indústria para controle da emissão de poluentes. Uma das técnicas utilizadas para redução da emissão de NO_x é a injeção de água ou vapor d'água no interior da câmara de combustão (GALLEGO, 2010). Essa queda nos valores de NO_x é importante para a redução do efeito do *smog* fotoquímico e da chuva ácida como comentado anteriormente no capítulo 3.

KUPRIANOV et al. (2010) já haviam utilizado essa técnica de adição de água ao combustível para redução das emissões de NO_x . No caso realizaram a queima de casca de arroz hidratada em uma câmara de leito fluidizado para redução das emissões de NO_x . Eles observaram que a presença de água no combustível provocava uma redução notável nos teores de NO_x porém a formação de CO aumentava o que poderia ser controlada pelo excesso de ar.

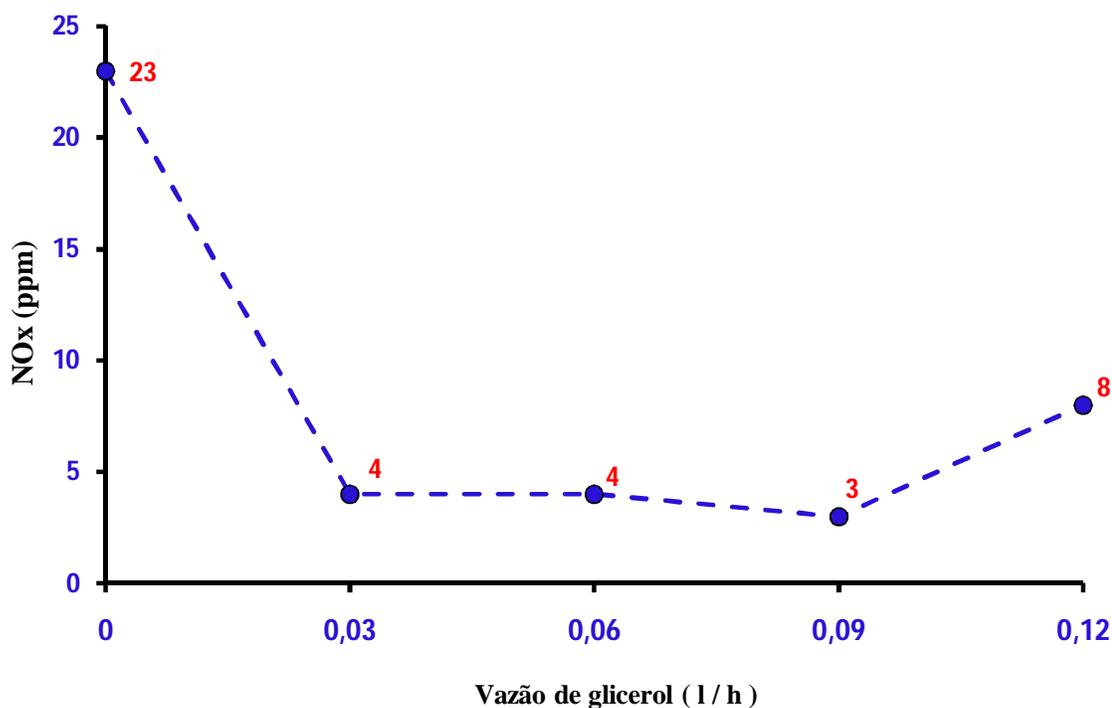


Figura 5.8: Emissão de NO_x a 6% de O_2 .

BOHON (2010) também observou uma queda substancial nos valores de NO_x , durante a queima de glicerol. A figura 5.9 apresenta os valores de NO_x obtidos durante a queima de glicerol, propano e óleo combustível. Observe que os menores níveis de emissão de NO_x estão em torno de 3 ppm. Nem mesmo o autor sabe ao exato o que provoca essa redução. Uma das hipóteses descrita por ele é devido ao teor de oxigênio presente no combustível que provoca um alargamento da frente de chama, reduzindo assim as temperaturas de pico na zona primária de combustão e a formação de NO térmico. Outra possibilidade pode ser devido ao elevado número de moléculas de oxigênio ligadas ao combustível (aproximadamente 52%) inibindo o mecanismo de formação de NO *prompt* (NO rápido) (GALLEGO, 2010) o que não acontece com o propano e o óleo combustível. Segundo BOHON a carência de trabalhos na literatura relacionados com a queima de combustíveis com alto percentual de oxigênio dificulta essa análise. Outra conclusão obtida por BOHON é que o tempo de residência no interior do forno aumenta a formação de NO_x . Isso foi observado durante a combustão de glicerol bruto no segundo sistema de combustão desenvolvido por aquele autor, isto é um forno refratário de média escala de 82 kW.

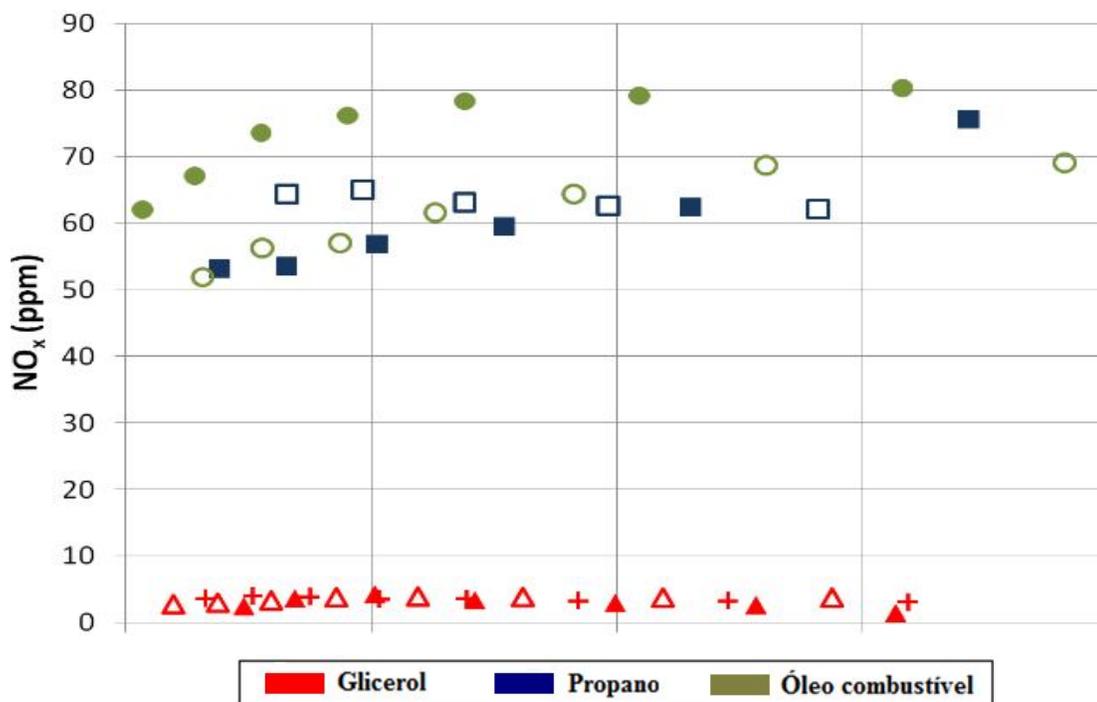


Figura 5.9: Emissão de NO_x para a queima de três tipos de combustíveis (adaptado de BOHON, 2010).

5.2 BREVE ANÁLISE ECONÔMICA DO USO DO GLICEROL

Depois de observado os resultados anteriormente discutidos e sabendo que a inserção do glicerol contribui de forma significativa para o aumento da energia térmica do sistema. Poder-se-ia fazer uma breve análise econômica da redução dos custos financeiros de uma indústria com a inserção do glicerol em sua matriz energética. Considerando o poder calorífico do glicerol bruto de 3800 kcal/kg (METZGER, 2007) e do GLP de 11065 kcal/kg (GARCIA, 2002) tem-se uma equivalência de 34% do poder calorífico do glicerol em relação ao GLP. No entanto considerando a utilização do glicerol a 80% de pureza tem-se em um quilo de glicerol um poder calorífico de apenas 3040 kcal/kg. Com isso a equivalência cai para 27,5% do poder calorífico do GLP.

Dessa forma, supondo uma inserção de 20% de glicerol bruto na utilização de algum equipamento a GLP, é possível manter a mesma potência energética do sistema com a redução do consumo de GLP em aproximadamente 5,5% ($20\% \text{ de } 27,5\% = 5,5\%$).

Baseado no raciocínio acima pode-se fazer uma análise teórica da economia financeira gerada com o incremento do glicerol na matriz energética de uma indústria. Supondo-se que uma indústria utilize uma câmara de combustão a GLP com consumo aproximado de 100 kg/h e que essa câmara fosse adaptada para queimar também glicerol numa proporção de 20% do consumo de GLP. Em valores monetários (desprezando os gastos com a compra e o transporte do glicerol) considerando o valor do quilo de GLP de aproximadamente R\$ 2,80 (preço em novembro de 2010), isso impactaria numa economia mensal de aproximadamente R\$ 11.088 mantendo-se a mesma potência térmica total do sistema.

Essa indústria poderia ser a própria usina de biodiesel que gerou o glicerol, nesse caso a queima do glicerol iria reduzir os gastos com a geração de energia, produção de vapor ou em outro processo qualquer, já que a maioria desses processos são alimentados por combustíveis mais nobres como óleo combustível, GLP ou gás natural. Essa economia impactaria diretamente no preço final do biodiesel expandindo a produção mundial de biodiesel reduzindo as emissões de gases que contribuem para o efeito estufa e a dependência do petróleo.

6 CONCLUSÃO

A análise da combustão assistida e controlada do glicerol em um pequeno forno permitiu tirar conclusões bastante enriquecedoras e que certamente contribuirão para estudos futuros de aplicação do glicerol e desenvolvimento de câmaras destinadas a combustão desse resíduo, dentre as principais conclusões ao término desse trabalho podemos destacar:

- A combustão do glicerol no forno experimental equipado com um queimador de GLP de 2,5 kW de potência se mostrou estável e com pouca formação de resíduos desde que realizada em pequenas proporções de vazão;
- A elevação nos níveis de temperatura dos gases de exaustão, de 120,8 °C à 165,7 °C, com o aumento da vazão de glicerol indica o aumento de energia térmica total do sistema possibilitando o incremento desse resíduo na matriz energética de uma indústria como um combustível secundário reduzindo os gastos com outros combustíveis nobres, como GLP e gás natural, desde que realizada uma combustão assistida e controlada;
- Os níveis de monóxidos de carbono se elevaram proporcionalmente ao aumento de vazão de glicerol chegando a aproximadamente 1400 ppm, porém esses valores podem ser considerados reduzidos quando comparados a combustão de outras biomassas. Uma eventual elevação nos níveis de CO pode ser suprimida pelo aumento do excesso de ar como foi observado;
- A queima do glicerol causa, curiosamente, uma redução significativa nos níveis de NO_x, isso é provavelmente devido à supressão da formação de NO térmico com a redução da temperatura na zona primária de combustão ocasionada pela umidade presente no combustível e ao percentual de oxigênio do próprio produto;
- A eficiência de combustão com a queima de glicerol em pequenas proporções se manteve praticamente inalterada quando comparado a queima de GLP, indicando uma boa combustão desse resíduo. A menor eficiência obtida foi de 88,7%.

Dentre as recomendações para estudos futuros, a análise quantitativa e qualitativa de compostos tóxicos emanados durante a combustão do glicerol como a acroleína, bastante prejudiciais à saúde humana, seria de suma importância para o prosseguimento desse trabalho. Já que uma vez mensurado esses compostos poder-se-ia projetar uma câmara de combustão específica a queima do glicerol de forma a emitir o mínimo de poluentes possíveis.

Um estudo para determinar a real economia impactada pela inclusão do glicerol na matriz energética de uma empresa, semelhante à análise teórica realizada no subitem 5.2, seria bastante enriquecedor. Essa análise poderia ser realizada após determinação dos poderes caloríficos do GLP e do glicerol com auxílio de uma bomba calorimétrica e um medidor de gás para saber a redução do consumo de GLP com o incremento do glicerol de forma a manter-se a mesma energia térmica do sistema.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO S. D.; HARYANTO A. Hydrogen production from glycerol: An update, **Energy Conversion and Management** 50, 5 p., 2600–2604, 2009.

ALMEIDA, E. P.; QUEIROGA, A. F. F.; PORTO, L. R.; BRANDÃO, T. C.; ARÁUJO, E. M. N. M.; COSTA, A. C. F. M. **Avaliação dos Gases de Combustão Produzidos com a Queima de Lenha em Olarias no Estado da Paraíba**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Universidade Federal de Campina Grande, Salvador, BA, 2007.

ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell, **Journal of Power Sources**, p. 156-161, vol. 173, 2007.

BARBOSA, C. R. **Avaliação do glicerol proveniente da fabricação do biodiesel como substrato para produção de endotoxinas por Bacillus thuringiensis var. Israelensis**, Dissertação (mestrado em biotecnologia industrial), Escola de engenharia de Lorena, USP, São Paulo, 2009, 135 f.

BOHON, M.; METZGER, B. A.; LINAK, W. P. Glycerol combustion and emissions, **Proceedings of the combustion institute**, 8p., 2010.

BOHON, M. **Characterization of glycerin combustion and emissions**, Dissertação, North Carolina State University, North Carolina, 92 p., 2010.

BRANDINI, F. **Biodiesel, a bola da vez**, São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.oeco.com.br/frederico-brandini/50-frederico-brandini/17106-eco_24021>. Acesso em: 20 de junho de 2009, 17:30.

CARMINES, E. L.; GAWORSKI, C. L.; Toxicological evaluation of glycerin as a cigarette ingredient. **Food and Chemical Toxicology**, Vol. 43. ed. 10, pp. 1521-1539, 2005.

CAVALCANTE JUNIOR, F. S. **Combustão, combustíveis e eficiência**, monografia, Universidade Estadual do Ceará, UECE, Fortaleza, 49 p., 2009.

CHANNARONG A.; SANTIKUNAPORN, M. A feasibility study on production of solid fuel from glycerol and agricultural wastes. **International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies**, Vol. 01, ed. 01, pp. 43-51, 2010.

CHIARANDA, M.; ANDRADE JUNIOR, A. M.; OLIVERIA, G. T. **A produção de biodiesel no Brasil e aspectos do PNPB** (relatório de pesquisa), Grupo de estudos e extensão em desenvolvimento econômico e social, Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, São Paulo, 32 p., 2005.

DÁLIA, W. S., **A produção do biodiesel: uma perspectiva para a agroenergia no nordeste brasileiro**. In: O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos / coordenadores José Ricon Ferreira, Carlos Manuel Pedroso Neves Cristo – Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145 p.: Il. – (Séie política industrial, tecnológica e de comércio exterior, 14).

DEMIRBAS, A. Conversion of biomass using glycerin to liquid fuel for blending gasoline as alternative engine fuel, **Energy Conversion and Management**, pp. 1741-1748, 2000.

DÍAZ M.; REZEAU, A.; SEBASTIÁN, F.; ROYO, J. **Environmental performance of a novel small-scale biomass boiler fuelled with native Spanish**, CIRCE Foundation–University of Zaragoza, 16th European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, 2-6 June 2008.

EPA, “**Toxicological review of acrolein**”, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, CAS No. 107-02-8, EPA/635/R-03/003, 2003.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R. Glycerol base automotive fuels from future biorefineries, **Fuel**, pp. 2806-2809, vol. 86, 2007.

GALLEGO, A.G.; MARTINS, G.; GALLO, W. L. R. Emissões de NO_x em turbinas a gás: Mecanismos de formação e algumas tecnologias de redução. **Revista de ciência & tecnologia**, 15 p., 13-22, 2000.

GÑANAN, J.; AL-KASSIR, A.; GONZÁLEZ, J. F.; TUREGANO, J.; MIRANDA, A. B., Experimental study of fire tube boilers performance for public heating, **Applied thermal engineering** 25, 2005, 7p., 1650-1656.

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial**, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2002, 202p.

GIMBUTAITE I.; VENCKUS, Z. Air pollution burning different kinds of wood in small power boilers. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management** 16(2):97–103, 2008.

GONZALES J.F.; GONZALES-GARCIA, C.M.; RAMIRO, A.; GAÑAN, J.; GONZÁLEZ, J.; SABIO, E.; ROMAN, S.; TUREGANO, J. Use of almond residues for domestic heating. Study of the combustion parameters in a mural boiler. **Fuel processing technology**. 86, 1351-1368, 2005.

GONZALES J.F.; GONZALES-GARCIA, C.M.; RAMIRO, A.; GAÑAN, J.; GONZÁLEZ, J.; SABIO, E.; RODRIGUEZ, M. A. Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. **Biomass and bioenergy**, 27, 145-154, 2004.

GONZALES J. F.; GONZALES-GARCIA, C.M.; RAMIRO, A.; GAÑAN, J.; AYUSO, A.; TUREGANO, J. Use of energy crops for domestic heating with a mural boiler, **Fuel processing technology** 87, 2006, 10 p., 717-726.

HINRICHS R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**, São Paulo, Ed. Thomson Learning, 3° edição, 2003, 571p.

KUPRIANOV, V. I.; PERMCHART, W. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels, **Bioresource technology** 92, 2004, 9 p., 83-91.

KUPRIANOV, V. I.; KAEWKUM, R.; SIRISOMBOON, K.; ARROMDEE, P.; CHAKRITTHAKUL, S. Combustion and emission characteristics of a swirling fluidized-bed combustor burning moisturized rice husk. **Appl. Energy**, 2010, 87, 2899-2906.

KUPRIANOV, V. I.; JANVIJITSAKUL, K.; PERMCHART, W. Co-firing of sugar cane bagasse with rice husk in a conical fluidized-bed combustor, **Fuel** 85, 2006, 434-442.

LERDPATCHAREEKUL N.; KOUPIANOV, V. I.; WATCHARA, P. **Emissions from an industrial fuel oil/gas-fired steam boiler**, Proceedings of the 2nd Regional Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment 12-14 February, , Phuket, Thailand, 2003.

MADHIYANON, J.; LAPIRATTANAKUN, A.; SATHITMANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. A novel cyclonic fluidized-bed combustor (FBC): combustion and thermal efficiency, temperature distributions, combustion intensity, and emission of pollutants, **Combustion and flame** 146, 2006, 14 p., 232-245.

MADHIYANON, J.; SATHITMANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC), **Applied thermal engineering** 30, 2010, 7 p., 347-353.

MARCOS A.; GAÑÁN, J.; GONZÁLEZ, J. F.; TUREGANO, J.; MIRANDA, A.; CORREIA, S. **Optimización del proceso de combustión em uma caldeira de calefacción de 465 Kw, modelo cpa de roca**, 2005.

METZGER, B., **Glycerol Combustion**, Thesis to North Carolina State University, Mechanical Engineering, Raleigh, NC, USA, August, 2007.

NAKORN T. W., CHUTCHAWAN, T.; SATIS, T. Investigation of lignite and firewood co-combustion in a furnace for tobacco curing application. **American Journal of Applied Sciences**, 3: 1775-1780, 2006.

PATZER R.; NORRIS, M.; DOERING, A.; JORGENSON, R., NEECE, C. **Emissions evaluation: Combustion of crude glycerin and yellow grease in an industrial fire tube boiler**, Agricultural Utilization Research Institute, 2007, disponível em: <<http://www.auri.org/research/Glycerin%20Report%20Final.pdf>> , (acessado em Novembro de 2010).

PARENTE, E. J. S. **BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**, Fortaleza, Ceará: Tecbio. 2003. 66p.

PETROBRAS, **Sistema de combustão**, Rio de Janeiro, Abastecimento, 2003, 140p.

RACHADAPORN K.; KUPRIANOV, V. I.; PERMCHART, W. **Effects of Fuel Moisture on Combustion Efficiency and Emission Performance of A Fluidized-bed Combustor Firing Rice Husk**. Proceeding of the 6th International Conference on Mechanical Engineering, pp. TH-17/1 - 17/7, 2005.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14 p., 987-1000, 2010.

SASTRE, J. A. L.; ALONSO, A. S. J.; GARCIA, R. A.; ROMERO-AVILA, E. J. L.; ALONSO, C. R. A study of the decrease in fossil CO₂ emission of energy generation by using vegetable oils as combustible. **Bulding and Environment** 38, 2003, 5p., 129-133.

STRIUGAS, N.; ŠLANČIAUSKAS, A.; MAKAREVIČIENĖ, V.; GUMBYTĖ, M.; JANULIS, P. Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation. **Energetika**, ISSN 0235-7208. 2008. T. 54, Nr. 3, p.5-12. [INSPEC, Index Copernicus]

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry, **Current Opinion on Biotechnology**, pp. 213-219, vol. 18, 2007.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, n.1, p.1-16, 2003.

APÊNDICE – Fatores específicos de alguns combustíveis

Tabela 1 – Fatores específico para cálculo da eficiência (Fonte: manual TESTO).

Combustível	K_{Bru}	K_{Liq}	K_1	Q_{Bru}	Q_{Liq}	MH_2O	H_1	$CO_{2máx}$
Gás Natural	0,35	0,39	40,00	53,42	48,16	0,0	24,4	11,9
Óleo Leve	0,48	0,51	53,00	45,60	42,80	0,0	13,0	15,5
Óleo Pesado	0,51	0,54	54,00	42,90	40,50	0,2	11,5	15,8
GLP	0,42	0,45	48,00	50,00	46,30	0,0	18,2	13,8
Butano	0,43	0,46	48,00	49,30	45,80	0,0	17,2	14,1
Carvão	0,62	0,45	63,00	26,75	25,50	4,0	4,0	18,4

Tabela 2 – Fatores específicos para cálculo das perdas por chaminé (Fonte: manual TESTO).

Combustível	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Gás Natural	0,5910	0,0011	9,660
Propano	0,5970	0,0013	8,000
Butano	0,6000	0,0013	7,680
Óleo combustível n- 2	0,6395	0,0016	6,150
Óleo combustível n- 5	0,6365	0,0021	5,240
Óleo combustível n- 6	0,6375	0,0018	4,850
Querosene	0,6160	0,0015	6,630
Carvão antracito	0,6970	0,0027	2,210
Carvão betuminoso	0,6725	0,0024	3,580

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)