

LEANDRO FRIEDRICH

**GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA
GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E AUMENTO DO PODER
CALORÍFICO EM FUNÇÃO DA GLICERINA**

CASCATEL
PARANÁ - BRASIL
FEVEREIRO – 2017

LEANDRO FRIEDRICH

**GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA
GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E AUMENTO DO PODER
CALORÍFICO EM FUNÇÃO DA GLICERINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura para obtenção do título de Mestre.

Professor Orientador: Dr Reinaldo Bariccatti

Professor Co-orientador: Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Professor Co-orientador Dr. Cleber Antonio Lindino

CASCADEL
PARANÁ - BRASIL
FEVEREIRO – 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F947g

Friedrich, Leandro

Gaseificação de resíduos agroindustriais para geração de gás de síntese e aumento do poder calorífico em função da glicerina. / Leandro Friedrich. — Cascavel – PR: UNIOESTE, 2017. — 73 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Bariccatti
Co-orientador: Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Co-orientador Dr. Cleber Antonio Lindino

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2017

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola,
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.

Bibliografia.

1. Energia - Fontes alternativas. 2. Biomassa. 3. Gaseificador. 4. Biodiesel. 5. Glicerina. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 20.ed. 621.47

Ficha catalográfica elaborada por Rosângela A. A. Silva – CRB 9ª/1810

LEANDRO FRIEDRICH

Gaseificação de resíduos agroindustriais para geração de gás de síntese e aumento do poder calorífico em função da glicerina.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Reinaldo Aparecido Bariccatti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Alfredo Petruski

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Alice Jacobus de Moraes

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ - MEDIANEIRA

Cascavel, 7 de março de 2017

*Dedico este trabalho a minha família,
namorada e amigos por partilharem desta
importante conquista.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me oportunizar atingir mais um objetivo em minha vida e a minha família, que sempre me apoiou e incentivou.

Aos meus pais, João Friedrich e Elcy Maria Friedrich, minha irmã Elisângela Friedrich e minha namorada, Caroline Castagneti, por todo carinho e suporte dado em todos os momentos desta etapa importante da minha vida.

Ao meu Orientador Professor Reinaldo Bariccatti, que neste período auxiliou e conduziu para o êxito desta pesquisa.

Pelo coorientador Professor Samuel Nelson Melegari de Souza, pelo apoio e incentivo durante a execução da pesquisa.

Ao meu coorientador Professor Cleber Antonio Lindino, pelo apoio e incentivo durante a execução da pesquisa.

A secretária Vanderléia Schmidt e a todos os responsáveis pelo programa de pós-graduação, servidores e professores, pela dedicação e comprometimento com o programa.

A Cristiane L. Andreani que me auxiliou com as análises no CG.

Ao Jhonatas Antonelli e ao Felix Augusto Pazuch que auxiliaram no experimento.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo através da bolsa de pesquisa.

Agradeço enfim, aos meus amigos e a todos que contribuíram e participaram dessa conquista tão importante.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Produção de Energia Primária.....	04
FIGURA 02 - Geração de Energia Elétrica por Fonte no Brasil.....	04
FIGURA 03- Custo de produção por MWh, de acordo com a fonte.....	06
FIGURA 04 - Fluxograma de biomassa e suas subclasses.....	08
FIGURA 05 - Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões (mil m ³ /ano) – 2014.....	11
FIGURA 06- Perfil nacional das matérias primas utilizado para produção de biodiesel por região, 2005-2016.....	12
FIGURA 07 - Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2005-2016.....	13
FIGURA 08 - Processo de produção do biodiesel.....	14
FIGURA 09 – Esquema simplificado da produção de biodiesel. B – Separação entre as fases de biodiesel e glicerina.	14
FIGURA 10 - Reação de Transesterificação.....	15
FIGURA 11 - Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel– 2005 – 2014.....	16
FIGURA 12 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	17
FIGURA 13 - A – Fórmula Molecular. B - Representação Tridimensional da molécula de glicerina.....	18
FIGURA 14 - Glicerina pura, semi-purificada e bruta.....	18
FIGURA 15 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões do Brasil entre – 2005-2014.....	20
FIGURA 16 - Principais setores industriais de utilização da glicerina.....	22
FIGURA 17 - Madeira do Pau-Marfim.....	25
FIGURA 18 - Principais usos e aplicações do gás de síntese.....	28
FIGURA 19 - Gaseificador contracorrente.....	30
FIGURA 20 - Gaseificador co-corrente.....	31
FIGURA 21 - Gaseificador de leito fluidizado circulante.....	32
FIGURA 22 - Esquema de um gaseificador de leito borbulhante.....	34
FIGURA 23 - Retirada de umidade do material em estufa.....	35
FIGURA 24 - Preparação das amostras com glicerina para análise de poder calorífico, umidade e cinzas.....	36

FIGURA 25 – A - Bomba Calorimétrica B - Cadinho metálico e fio de algodão preso à resistência. C – Estação de carga.....	37
FIGURA 26 – Balança (Marte AY220).....	38
FIGURA 27 - Equipamento TGA, modelo PerkinElmer – STA 6000.....	38
FIGURA 28 - Mapa do Município de Cascavel e Localização da área de estudo.....	39
FIGURA 29 - Unidade de gaseificação.....	40
FIGURA 30 – Montagem do experimento.....	41
FIGURA 31 – Equipamento de FTIR, Modelo PerkinElmer – Spectrometer Frontier.....	42
FIGURA 32 – A: Equipamento de CG, Modelo SHIMADZU – GC 2010. B: Monitor com as bandas de detecção do gás em análise.....	42
FIGURA 33 – Imersão das amostras em Hg e pesado em balança.....	44
FIGURA 34 - Termograma das misturas de madeira e glicerina, composição expressa no gráfico.....	46
FIGURA 35 - Diferença da perda de massa, em porcentagem, para as amostras de 5 e 10% de glicerina em relação a amostra sem glicerina.....	47
FIGURA 36- Mistura Madeira (Pau-Marfim) e Glicerina.....	48
FIGURA 37 - Conjunto de Espectro do Infravermelho: A- Dióxido de carbono, B- Monóxido de Carbono, C- Metano, D- Amônia.....	49
FIGURA 38 - Espectro de Infravermelho.....	50
FIGURA 39 – Cromatograma extraído do CG.....	51
FIGURA 40 – Composição e quantificação do Gás de Síntese.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Propriedades físico-químicas do glicerol.....	19
Tabela 02 - Composição média da glicerina bruta.....	19
Tabela 03 - Propriedades físico-químicas da acroleína.....	23
Tabela 04 - Características do gás de diferentes tipos de gaseificadores.....	33
Tabela 05 - Análise do Resíduo de Pau - Marfim	44
Tabela 06 - Determinação do poder calorífico (PCS), Umidade e Cinzas.....	45
Tabela 07 – Composição e quantificação do Gás de Síntese.....	51

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01. Teor de umidade.....	36
Equação 02. Densidade.....	36
Equação 03. Teor de Cinzas.....	37

FRIEDRICH, Leandro. Me. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Outubro 2015. **Gaseificação de resíduos agroindustriais para geração de gás de síntese e aumento do poder calorífico em função da glicerina.** Professor Orientador Dr. Reinaldo Bariccatti.

RESUMO

Com o aumento populacional e com a expansão das agroindústrias no país, tem-se um aumento significativo de resíduos em todas as formas, tanto líquido, sólido e gasoso, entre eles está a glicerina, subproduto de fontes de energia renováveis.. Este trabalho faz um levantamento de algumas fontes de geração de biomassa e utilização de material lignocelulósica, juntamente com subproduto (glicerina) da indústria de biodiesel para geração de gás de síntese. Neste trabalho foram utilizados 2 tipos de resíduos/coprodutos (Glicerina e cavaco de madeira) com diferentes concentrações de glicerina em volume para produzir gás de síntese através da técnica de gaseificação. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que há aumento principalmente da quantidade de H₂ (gás hidrogênio) na gaseificação da mistura entre glicerina e cavaco de madeira, com maior taxa de conversão de H₂ com mistura de 10% em massa de glicerina. As diferentes técnicas utilizadas para análise qualitativa e quantitativa do gás de síntese demonstraram presença de gases H₂ (gás hidrogênio), CH₄ (gás metano), CO₂ (dióxido de carbono), CO (monóxido de carbono), N₂ (gás nitrogênio) e NH₃ (amônia) nas amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa, gaseificador, glicerina, biodiesel

FRIEDRICH, Leandro, Me. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Outubro 2015. **Agro industrial waste gasification for synthesis gas generation and power increased calorific for each glicerina.** Professor Orientador Dr. Reinaldo Bariccatti.

ABSTRACT

With the increase in population and the expansion of agroindustries in the country, there is a significant increase of waste in all forms, both liquid, solid and gaseous, among them is glycerin, a byproduct of renewable energy sources. A survey of some sources of biomass generation and use of ligno-cellulosic material, together with by-product (glycerine) from the biodiesel industry to generate synthesis gas. In this work two types of residues / co-products (Glycerin and wood chip) with different concentrations of glycerin by volume were used to produce synthesis gas through the gasification technique. The results obtained in this work showed that there is an increase in the amount of H₂ (hydrogen gas) in the gasification of the mixture between glycerin and wood chip, with a higher conversion rate of H₂ with a mixture of 10% by weight of glycerol. The different techniques used for the qualitative and quantitative analysis of the synthesis gas showed the presence of gases H₂ (hydrogen gas), CH₄ (methane gas), CO₂ (carbon dioxide), CO (carbon monoxide), N₂ (nitrogen gas) and NH₃ (Ammonia) in the samples.

KEY WORDS: biomass, glicerin, waste, biodiesel

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 BIOMASSA	7
2.2 BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA	8
2.3 BIODIESEL E SEU COPRODUTO: GLICERINA	10
2.3.1 Produção de Biodiesel:	10
2.3.1.1 Processo de Fabricação do Biodiesel.....	13
2.3.1.2 Composição e Reação de Transesterificação do Biodiesel	15
2.3.1.3 Matérias Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel	15
2.3.2 Glicerina	17
2.3.2.1 Composição da Glicerina	17
2.3.2.2 Glicerina Gerada na Fabricação do Biodiesel	20
2.3.2.3 Aplicações para a Glicerina.....	21
2.3.2.4 Combustão da Glicerina	23
2.3.2.5 Formação de Acroleína na Combustão da Glicerina.....	23
2.4 LIXO URBANO COMO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO.....	24
2.5 PAU-MARFIM (BALFOURODENDRON RIEDELIANUM)	25
2.6 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA.....	26
2.6.1 Combustão	26
2.6.2 Pirólise.....	27
2.6.3 Gaseificação.....	27
2.6.3.1 Gás de Síntese.....	28
2.6.3.2 Gás Hidrogênio (H ₂).....	29
2.6.3.3 Gaseificação da Biomassa Contaminada com Metal Pesado	29
2.7 TIPOS DE GASEIFICADORES	29
2.7.1 Gaseificadores de Leito Fixo.....	29
2.7.1.1 Gaseificadores Contracorrente	29

2.7.1.2 Gaseificadores Co-corrente	30
2.7.2 Gaseificadores de Leito Fluidizado	31
2.7.2.1 Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante.....	31
2.7.2.2 Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante.....	32
2.7.3 Características dos Gases Gerados na Gaseificação.....	33
2.8 PODER CALORÍFICO	34
3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	35
3.1.1 Caracterização da Biomassa de Madeira (Cavacos de Pau-Marfim)	35
3.1.2 Caracterização da Biomassa	35
3.1.3 Teor de Umidade	36
3.1.4 Densidade	36
3.1.5 Teor de Cinzas	37
3.1.6 Poder Calorífico.....	37
3.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	38
3.2 GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA	39
3.2.1 Caracterização e quantificação do Gás de Síntese.....	41
3.2.1.1 Análise da Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	41
3.2.1.2 Análise de Cromatografia a Gás (CG).....	42
4. RESULTADOS	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	44
4.1.1 Caracterização dos Resíduos de Madeira	44
4.1.2 Determinação do Poder Calorífico, Umidade e Cinzas.....	44
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA):	45
4.2 MISTURA MADEIRA E GLICERINA PARA GASEIFICAÇÃO E PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE.....	48
4.2.1 Análise do Gás de Síntese no Infravermelho.....	48
4.2.2 Análise do Gás de Síntese em Cromatografia a Gás (CG).....	51
5 CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia está crescendo, mas sua produção atual não está aumentando proporcionalmente. Conseqüentemente, ocorre uma maior exploração dos combustíveis fósseis e intensificação dos problemas ambientais. Esta intensificação tem forçado a aplicação de políticas públicas, incentivando o uso de fontes renováveis de energia, tais como energia solar, eólica, hidráulica, das marés, biomassa, entre outras. Estas fontes de energia mostram-se como opção para minimizar as alterações climáticas, uma vez que emitem menor quantidade de CO₂ pelo seu balanço de massa.

Para satisfazer as necessidades alimentícias, energéticas e de conforto da população, há aumento de agroindústrias e da produção de energia no país, mas em contrapartida aumenta a quantidade de resíduos, que podem poluir o meio ambiente quando não destinado, tratado ou aproveitado adequadamente. Uma solução plausível para estes resíduos é o seu aproveitamento como co-produtos para a produção de energia, como a utilização de biogás na fermentação anaeróbica, na produção de gás de síntese e produção de briquete.

A biomassa é uma das maiores fontes de energia, que podem ser de forma líquida ou sólida que estão disponíveis em áreas rurais, indústrias, agroindústrias, em resíduos sólidos urbanos, podem ser utilizadas para suprir as necessidades energéticas locais e regionais. A utilização da biomassa como conversão energética traz vantagens econômicas em relação ao custo de produção da energia e vantagens ambientais por ser de origem renovável.

A vantagem de utilizar biomassa é por sua fonte ser de origem renovável capaz de substituir ou complementar os combustíveis fósseis, sem que haja grandes modificações nas tecnologias utilizadas.

A glicerina é obtida em grande quantidade e classificada como co-produto na etapa de fabricação de biodiesel, onde seus principais usos são na indústria de cosméticos. Porém, com o aumento da produção de biodiesel e de incentivos governamentais, aumentando a porcentagem de mistura de biodiesel no diesel convencional, está aumentando a quantidade desta biomassa no mercado, vindo a desvalorizar o produto. A glicerina quando não disposta ou tratada corretamente, pode poluir o meio ambiente devido seu poder de poluição.

O resíduo das indústrias podem ser utilizados como biomassa principalmente na geração de energia térmica em caldeiras, já nos domicílios é utilizada no aquecimento de residências e no preparo dos alimentos. Assim, a maior aplicação da biomassa é na geração de energia térmica. Na conversão térmica, a gaseificação é uma tecnologia que também pode ser

utilizada, pois converte a biomassa em um gás, conhecido como gás de síntese tendo como composição principalmente CO (monóxido de carbono) e H₂ (gás hidrogênio). Este gás pode ser utilizado para geração de energia elétrica em motores de combustão interna, turbinas e outros equipamentos que são compatíveis com o mesmo.

A produção de gás de síntese por meio da gaseificação tem grandes vantagens pela produção de energia elétrica em lugares que haja matéria prima disponível e também possibilita a geração de energia em lugares remotos nos quais a rede elétrica não chega, podendo suprir a necessidade energética de pequenas comunidades ou propriedades isoladas, assim como as indústrias.

O gás de síntese é produzido, em escala industrial, pela reforma catalítica do gás natural em presença de CO₂ e H₂O. Dentro deste contexto, esse estudo propõe uma rota alternativa para obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação aproveitando o potencial energético da biomassa da glicerina bruta, oriunda do processo de produção de biodiesel e de resíduo de madeira de uma indústria de móveis da região oeste do Paraná.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O rápido desenvolvimento da tecnologia e da industrialização tem afetado a humanidade, deixando algumas preocupações como o esgotamento dos recursos energéticos fósseis e a deterioração do meio ambiente (ALIMUDDIN et al., 2010).

A queima de combustíveis fósseis possui como consequência o aumento da emissão de dióxido de carbono à atmosfera, aliado à crescente ameaça de aquecimento global e da degradação ambiental, incentivam as políticas de estudo do emprego de energias renováveis (PEREIRA JUNIOR, 2011; SALIM, 2014).

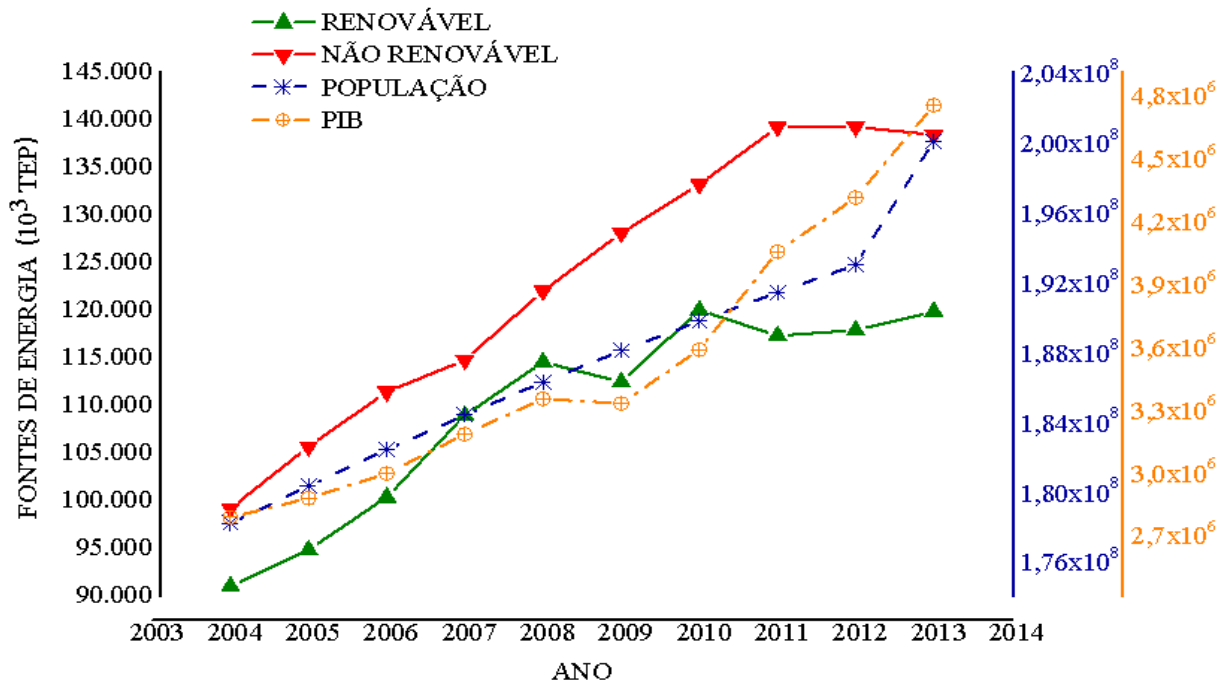
No Brasil, de acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo) (2015), cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. O Brasil é pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo.

As energias renováveis são consideradas energias alternativas ao modelo energético tradicional, tanto pela sua disponibilidade (presente e futura) garantida, como pelo seu menor impacto ambiental, diferente dos combustíveis fósseis que precisam de milhares de anos para se formar e agridem consideravelmente o meio ambiente.

Existem diversos tipos de energias oriundas de fontes renováveis no Brasil, dentre as principais se destacam a energia das hidroelétricas, de biomassa, energia solar e energia eólica.

A Empresa de Pesquisa Energética-EPE (2014) disponibilizou o Balanço Energético Nacional 2014 tendo o ano base de 2013, apontando que a oferta interna de energia de origem não renovável ainda é de 59%, enquanto que as de origem renovável caíram, representando em 2013 apenas 41% da oferta de energia.

Na Figura 01, está demonstrado o crescimento da população e do PIB no Brasil ao longo dos anos e ligado a isso se observa o aumento de consumo de energia não renovável e estagnação da energia renovável.



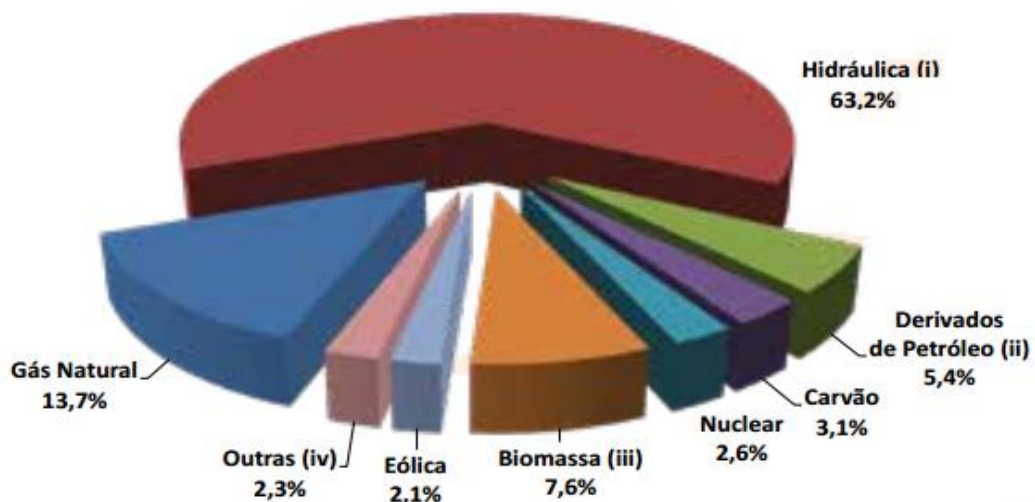
TEP: Tonelada Equivalente de Petróleo

Figura 01- Produção de Energia Primária

Fonte: EPE (2014), PIB no Brasil (2003–2013). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE

Como pode ser observado na Figura 1, o consumo de energia vem crescendo junto com o aumento da população e o PIB do país, mas observa-se que a energia renovável passa por crescimento e estagnação logo em sequência, vindo a ter picos de crescimento conforme a crise energética de cada período.

O cenário das principais fontes internas de energia elétrica no Brasil está destacado na Figura 02.



i) Inclui autoprodução ii) Derivados de petróleo: óleo diesel e óleo combustível iii) Biomassa: lenha, bagaço de cana e lixo iv) Outras: recuperações, gás de coque e outros secundários.

Figura 02 - Geração de Energia Elétrica por Fonte no Brasil - Participação em 2014

Fonte: Balanço Energético Nacional - BEN 2015; EPE (2015)

Como pode ser visualizado na Figura 02, a estrutura da oferta interna de eletricidade no Brasil em 2014 mostra que o País dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a geração hidráulica que responde por 63,2% da oferta interna. As fontes renováveis representam 75,1% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, que são essencialmente de origem renovável. Posteriormente identifica-se o gás natural e a biomassa com grande potencial de crescimento, principalmente pelo aumento de agroindústrias no país EPE (2015).

O Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) informa que em abril de 2011 o Brasil contava com 2.400 empreendimentos de geração de energia elétrica em operação. Dos 2.400 empreendimentos em operação, 777 utilizam fontes renováveis alternativas, sendo 398 pequenas centrais hidrelétricas, 51 centrais eólicas e 328 centrais de biomassa que utilizam principalmente bagaço de cana. Juntas elas podem produzir 12,3 milhões de kW ou 9,03% do total outorgado no país. Outros 70 empreendimentos que utilizam fontes alternativas foram outorgados, sendo 18 para centrais eólicas e 52 para pequenas centrais hidrelétricas, que juntos podem vir a gerar quase 1,2 milhão de kW. Mas a capacidade instalada e outorgada, no entanto, ainda não exploram todo o potencial de geração de eletricidade a partir de fontes alternativas.

A geração de energia elétrica no Brasil em centrais de serviço público e autoprodutores atingiu 570,0 TWh em 2013, resultado 3,2% superior ao de 2012. As centrais elétricas de serviço público, com 84,9% da geração total, permanecem como principais contribuintes. A principal fonte de geração de energia elétrica é hidráulica, embora tal fonte tenha apresentado uma redução de 5,9% em 2014 em comparação com o ano anterior (EPE, 2014).

A geração de energia elétrica a partir de não renováveis representou 20,7% do total nacional, contra 15,5% em 2012. A geração de autoprodutores em 2013 participou com 15,1% do total produzido, considerando o agregado de todas as fontes utilizadas (EPE, 2014).

No Brasil, os custos da produção têm reflexo nas tarifas pagas pelo consumidor e variam de acordo com a fonte utilizada, transformam-se em variáveis para definição de quais usinas devem operar e quais devem ficar de reserva de modo a manter, permanentemente, o volume de produção igual ao de consumo. A energia hidrelétrica se destaca no mercado por ter baixo custo como, pode ser visualizado na Figura 3, por ter grandes reservatórios no Brasil, é prioritária no abastecimento do mercado. As termoelétricas, de uma maneira geral, são acionadas para dar reforço em momentos chamados como picos de demanda (em que o

consumo sobe abruptamente) ou em períodos em que é necessário preservar o nível dos reservatórios. Isto ocorreu no início de 2008 e de 2015, quando o aumento do consumo aliado ao atraso no início do período chuvoso da região sudeste apontou para a necessidade de uma ação preventiva para preservação dos reservatórios (BRASIL, 2008).

Muitos pesquisadores e governos afirmam que a atual matriz energética no mundo deve ser modificada visando à redução na dependência dos combustíveis fósseis, principalmente carvão, petróleo e gás natural, que em 2013 correspondiam à aproximadamente 81,6% do consumo energético mundial (IEA, 2014).

Uma das formas de modificar a matriz energética no mundo é o uso de combustíveis renováveis, como os biocombustíveis. No Brasil destacam-se o uso do biodiesel e o etanol em motores de combustão interna e o biogás na geração de energia elétrica.

Na Figura 03, está representada a Oferta Interna de Energia como ao todo, não apenas de energia elétrica. O petróleo e seus derivados estão como principal fonte, seguida do derivado de cana, do gás natural e hidráulica, como principais fontes de energia no país.

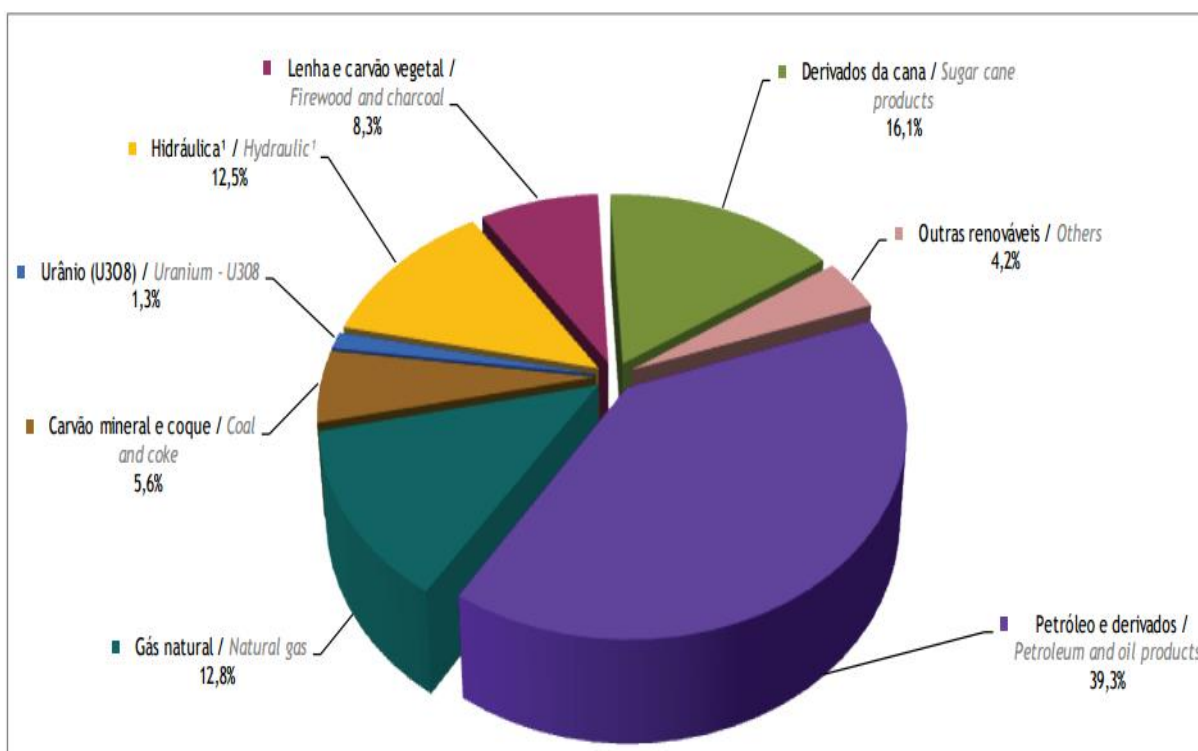


Figura 03 - Oferta Interna de Energia
Fonte: EPE. Relatório 2015, ano base 2014.

Como pode ser visualizada na Figura 03, a maior fonte interna de energia no país é fornecido pelo petróleo e derivados da cana, seguido com gás natural, energia hidráulica, lenha e carvão vegetal, carvão mineral, urânio e outras de fontes renováveis.

De acordo com EPE (2014) em 2013, a oferta interna de energia no Brasil foi de 196,2 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), um aumento de 4,5 % quando comparado com o ano anterior e o consumo de energia elétrica foi 3,6 % maior. No mesmo período houve um aumento de 2,3% no Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil. Porém, a produção de energia hidráulica teve uma redução de 5,6%, ocasionando um recuo de 84,5% para 79,3% na participação da energia renovável na matriz energética brasileira, mostrando como este setor é vulnerável às variáveis ambientais.

2.1 BIOMASSA

A biomassa é uma fonte de energia renovável que pode ser derivada tanto de organismos vivos quanto de organismos mortos, podendo ser de origem animal ou vegetal passível de ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica (MCKENDRY, 2002).

Os resíduos obtidos dependem tanto da matéria-prima utilizada (cujo potencial energético varia de tipo para tipo) quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos. A biomassa pode ser encontrada como bagaço de cana, casca de arroz ou de café, galhos de árvores, óleos vegetais ou de espécies plantadas, além dos resíduos sólidos e dejetos de animais. A biomassa pode ser encontrada tanto na forma sólida como na líquida, e normalmente consiste de um polímero complexo de carbono, oxigênio, hidrogênio e com pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e elementos inorgânicos. (MCKENDRY, 2002; GASPAR, 2003; BOMAN, et al., 2004; GUEDES et al., 2010).

Na Figura 04, é possível identificar as fontes de biomassa disponíveis em grandes quantidades.

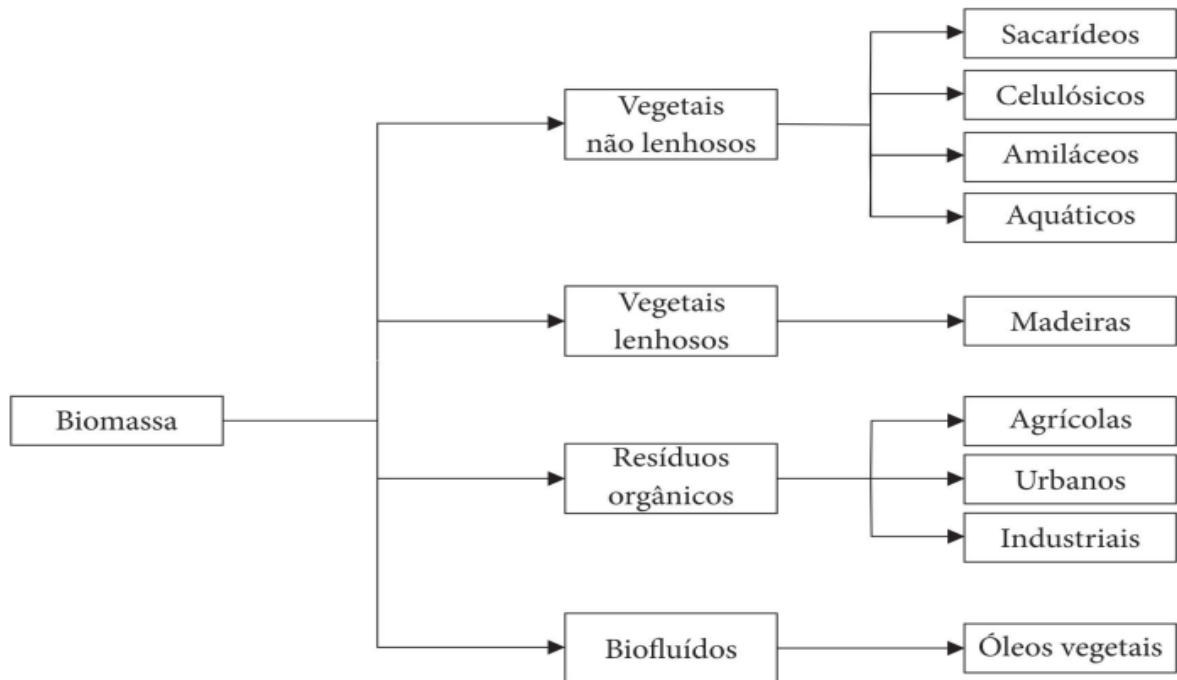


Figura 04 - Fluxograma de biomassa e suas subclasses
 Fonte: COELHO, 1982.

Como pode ser visualizado na Figura 04, a biomassa tem como subclasse vegetais lenhosos e não lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos. Também de resíduos orgânicos, nos quais estão os resíduos agrícolas, urbanos e industriais e origina também os biofluidos, como os óleos vegetais (por exemplo, mamona e soja).

No Brasil, as primeiras biomassas a serem testadas para produção de energia, foram os resíduos vegetais, resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais, resíduos animais e resíduos florestais.

2.2 BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA

Segundo Mckendry (2002), existem várias opções de processamento de conversão da biomassa em formas úteis de energia. Os principais fatores que determinam o processo de conversão são o tipo de biomassa, a forma desejada de energia, normas ambientais e condições econômicas. A conversão de biomassa em energia é realizada por meio de processos termoquímicos, bioquímicos, biológicos e extração mecânica (KRUSE; GAWLIK, 2003).

A utilização da biomassa como fonte de produção de energia tem grande potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, pois é

considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Dela é possível obter energia elétrica e biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, cujo consumo é crescente em substituição a derivados de petróleo como o óleo diesel e a gasolina (BRASIL, 2008).

Saxena et al. (2008), afirmam que a biomassa é a quarta maior fonte de energia no mundo, representando 15% do consumo mundial, sendo que nos países em desenvolvimento este percentual sobe para 38% do consumo de energia primária. Renewables (2013), diz que a biomassa desempenha um papel especialmente importante e que atualmente contribui com 19% do consumo final de energia mundial.

A utilização da biomassa residual como fonte de energia está se tornando cada vez mais comum, por exemplo, os pallets ou briquetes estão sendo amplamente utilizados para o mercado residencial de biomassa, pois oferecem possibilidades de sistemas mais automatizados e otimizados, com maior eficiência de combustão e menos produtos de combustão incompleta (BOMAN et al., 2004).

A geração de energia por biomassa é considerada limpa, pois tem conteúdo desprezível de enxofre e nitrogênio, resultando em emissões com baixa concentração de dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x), quando comparado com os combustíveis fósseis convencionais (QI, 2007).

Existem várias rotas tecnológicas para obtenção da energia elétrica a partir da biomassa. Todas preveem a conversão da matéria-prima em um produto intermediário que será utilizado em uma máquina motriz. Essa máquina produzirá a energia mecânica que acionará o gerador de energia elétrica (BRASIL, 2008). O Brasil é um país naturalmente rico em biomassa e seus processos de transformação desses recursos em energia são inúmeros. A biomassa é uma fonte de energia abundante a nível mundial e está sendo investigada em vários países como um recurso renovável potencialmente significativo (COHCE et al., 2010).

A utilização da biomassa como fonte de energia elétrica tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de cogeração (pela qual é possível obter energia térmica e elétrica) dos setores industriais e de serviços. Em 2007, ela foi responsável pela oferta de 18 TWh (terawatts-hora), segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2008. Este volume foi 21% superior ao de 2006 e, ao corresponder a 3,7% da oferta total de energia elétrica, obteve a segunda posição na matriz da eletricidade nacional. Na relação das fontes internas, a biomassa só foi superada pela hidroeletricidade, com participação de 85,4% (BRASIL, 2008).

A conversão de biomassa em energia é denominada de bioenergia e abrange uma ampla gama de diferentes tipos e fontes de biomassa, opções de conversão, de uso final, aplicações. Em cada caso, a matéria-prima de biomassa deve ser colhida ou recolhida, transportada e armazenada de forma adequada, antes da conversão na forma de energia escolhida (MCKENDRY, 2002).

A quantidade de resíduos agroindustriais, que podem ser convertidos em energia elétrica no Brasil é muito maior do que o que está sendo usado atualmente (MAPA, 2014). Por exemplo, Pereira et al., (2014), dimensionou o potencial de bioenergia do Brasil em 2010, de acordo com a capacidade teórica de produção de biomassa, seus impactos ambientais, e a viabilidade técnico-econômica. Como resultado de seu dimensionamento detectou que o potencial técnico de conversão de resíduos agrícolas e agroindustriais à eletricidade foi quase 141 TWh/ano em 2010, quando no mesmo período foi gerado apenas 38 TWh (EPE, 2014).

2.3 BIODIESEL E SEU COPRODUTO: GLICERINA

2.3.1 Produção de Biodiesel:

No Brasil, a produção de biodiesel começa a partir do desenvolvimento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) criado pelo governo em 2004. Este programa governamental apresenta as diretrizes que norteiam as atividades agroindustriais, desde a produção agrícola das matérias primas até a distribuição do produto ao consumidor final.

O objetivo do programa é implementar de forma sustentável, um programa social com garantias de preços competitivos, qualidade, suprimento e controlar as matérias primas para produção do biodiesel. Outro objetivo do programa é de fomentar a diversificação da matriz energética brasileira, especialmente com relação às fontes de energias mais limpas e renováveis.

O marco regulatório do PNPB foi a Lei 11.097/05 que estabeleceu os percentuais mínimos de adição de biodiesel ao diesel e seu monitoramento. Em julho de 2008, o percentual facultativo de 2% passou a ser obrigatório de 3%, em julho de 2009 a 4% e em janeiro de 2010 a adição obrigatória de biodiesel ao diesel passou a ser de 5%. A Lei nº 13.033/2014 autorizou aumento para 6% em julho e 7% em novembro de 2014, o que

significou uma produção nacional de quase 3,5 milhões de metros cúbicos de biodiesel em 2014 (Figura 07). Em 2017, conforme a lei nº 13.623/2016 foi implantado um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, sendo que em março de 2017 passará para 8% da mistura, até março de 2018 para 9% e em março de 2019 passará a atenuar em 10%.

A Resolução da ANP regulamenta e apresenta as normas a respeito de todas as autorizações e determinações exigidas para que os interessados possam construir, ampliar, operar e comercializar sua produção de Biodiesel. Para receber a autorização de comercialização a empresa precisa, da certificação de qualidade do Biodiesel B100 por ela produzido.

Na Figura 05, está representada a capacidade nominal autorizada pela ANP e a produção em cada região no ano de 2014.

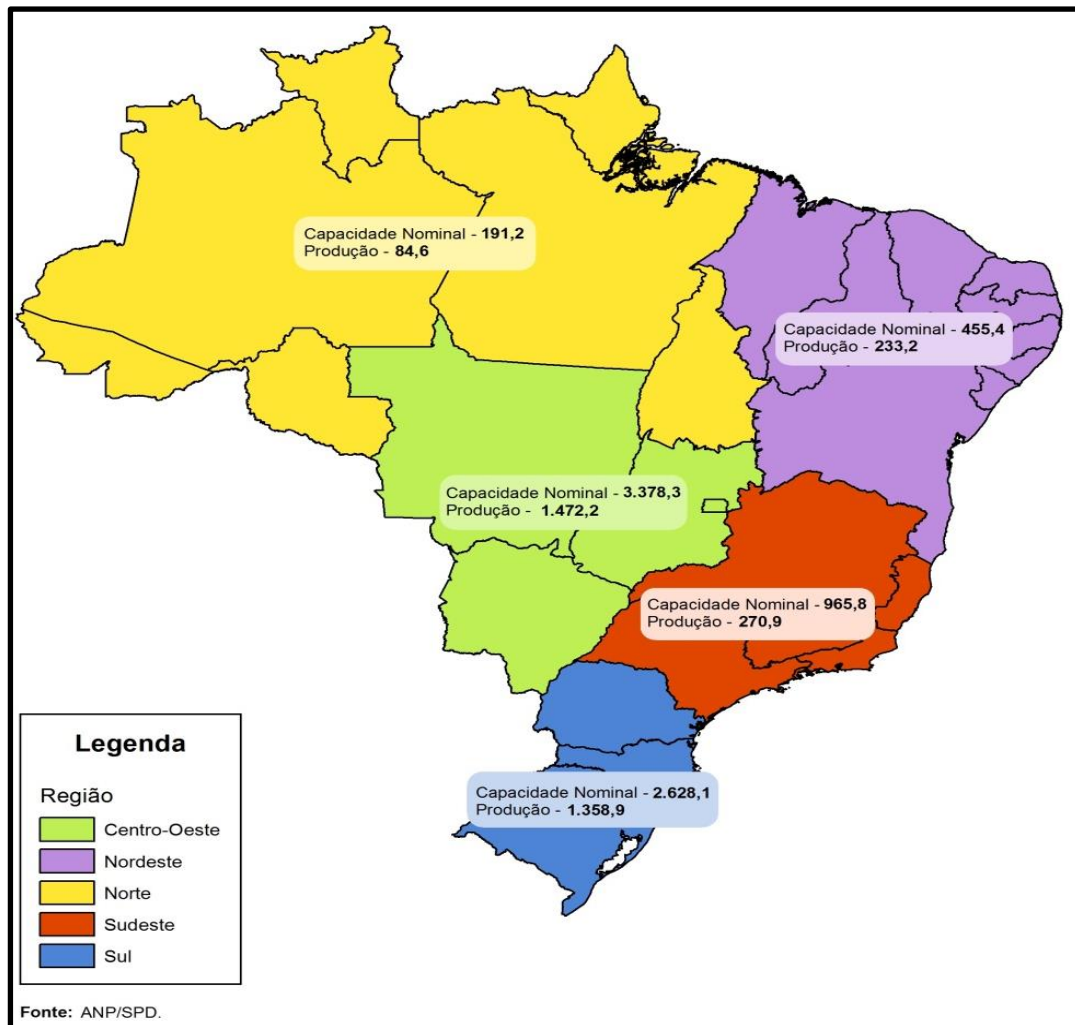


Figura 05 - Capacidade nominal autorizada e produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões (mil m³/ano) – 2014

Fonte: Adaptado ANP, Cartograma 4.2. Relatório 2015 ano base 2014.

De acordo com a ANP (2017), a capacidade instalada autorizada a operar comercialmente em abril de 2016 ficou em 7.243 mil m³/ano (604 mil m³/mês). Sendo que dessa capacidade, 91% são referentes às empresas detentoras do Selo Combustível Social.

O Rio Grande do Sul é o estado com maior representatividade produtiva de biodiesel no cenário nacional, com 28,4% do total, enquanto que, em termos regionais, o Centro-Oeste lidera esta produção, com 43,1% de todo o biodiesel gerado (ANP, 2015).

O histórico da produção de biodiesel (B100) por região ao longo dos anos e a quantidade de produção em cada região do Brasil, estão destacadas na Figura 06.

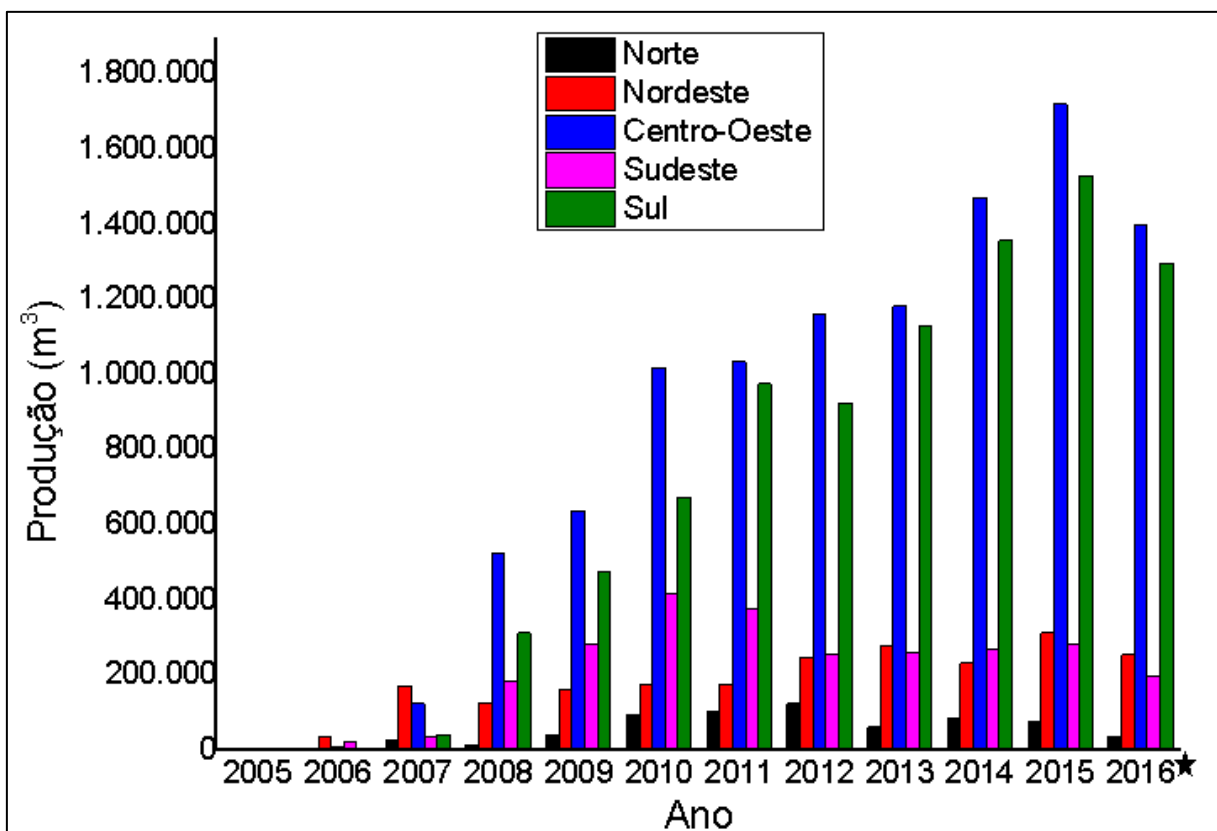


Figura 06 - Perfil nacional das matérias primas utilizado para produção de biodiesel (B100) por região, 2005-2016.

★ Dados coletados até Outubro de de 2016

Fonte: Adaptado ANP, Tabela 4.10 – Produção de biodiesel (B100). Relatório 2017 ano base 2016.

De acordo com a Figura 06, observa-se que o crescimento ocorreu em ritmo lento e acelerou a partir de 2008, ou seja, no período que antecede a adição obrigatória de 3% de biodiesel ao diesel. Este fenômeno se justifica pelo aumento da demanda de biodiesel gerado pelo governo federal ao instituir o novo padrão de mistura de combustíveis. Observa-se também que a região Sul e Centro-Oeste são as que mais produziram biodiesel, sendo que a

região Centro-Oeste produziu em 2005 10 mil m³ e em 2014 passou para 1 milhão e 500 mil m³. A região Norte é a que menos produziu, sendo que em 2006 teve uma produção de 2,5 mil m³, oscilando muito no decorrer dos anos e em 2014 produziu 84,5 mil m³. As regiões do Nordeste e Sudeste também oscilaram bastante em suas produções.

Na Figura 07, está representado o valor acumulado da produção de biodiesel, somando todas as regiões do Brasil, no período de 2005 a 2015.

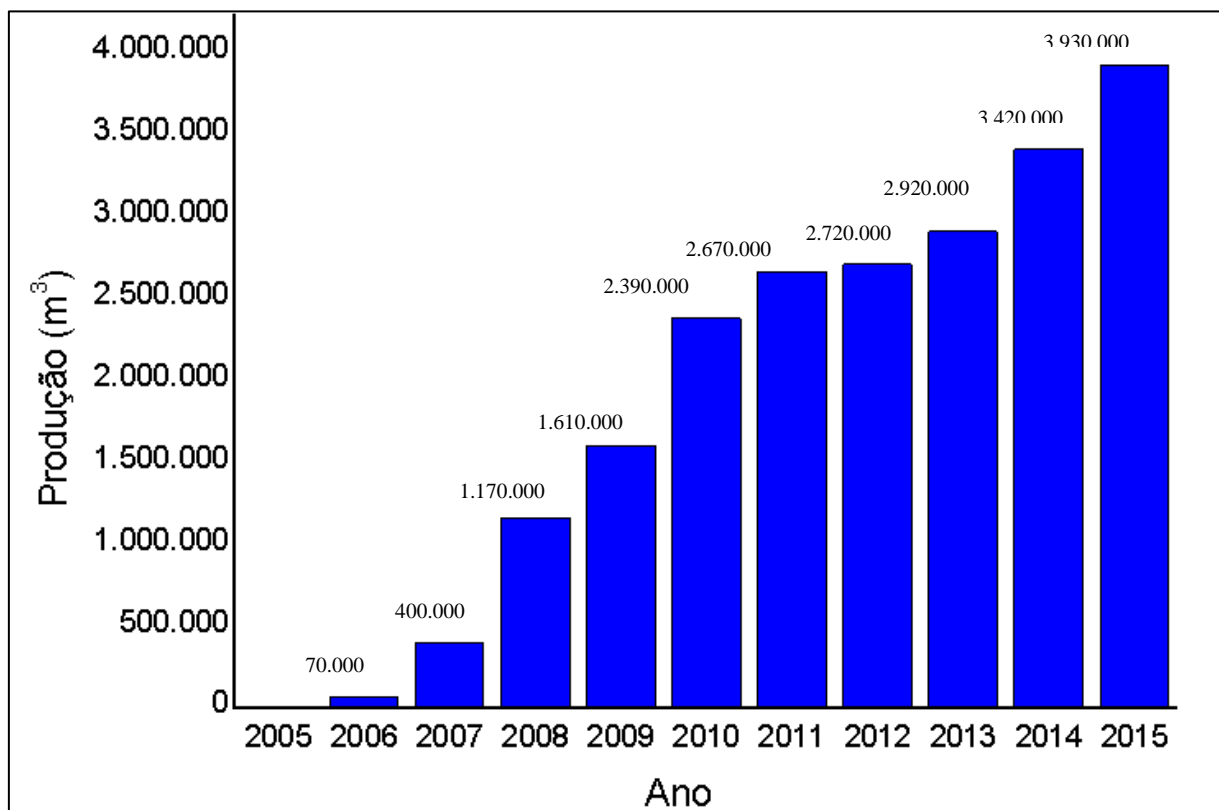


Figura 07 - Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2005-2015
Fonte: Adaptado, ANP/SPD (tabela 4.10). Relatório 2016, ano base 2015.

Como pode ser observada na Figura 07, a produção de biodiesel está aumentando a cada ano, principalmente pelo incentivo do governo com aumento do percentual (2, 3, 5, 6 e 7%) de mistura do biodiesel no diesel convencional, sendo que em 2015 produziu 3,93 milhões de m³ de biodiesel.

2.3.1.1 Processo de Fabricação do Biodiesel

Na Figura 08, está demonstrado um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.

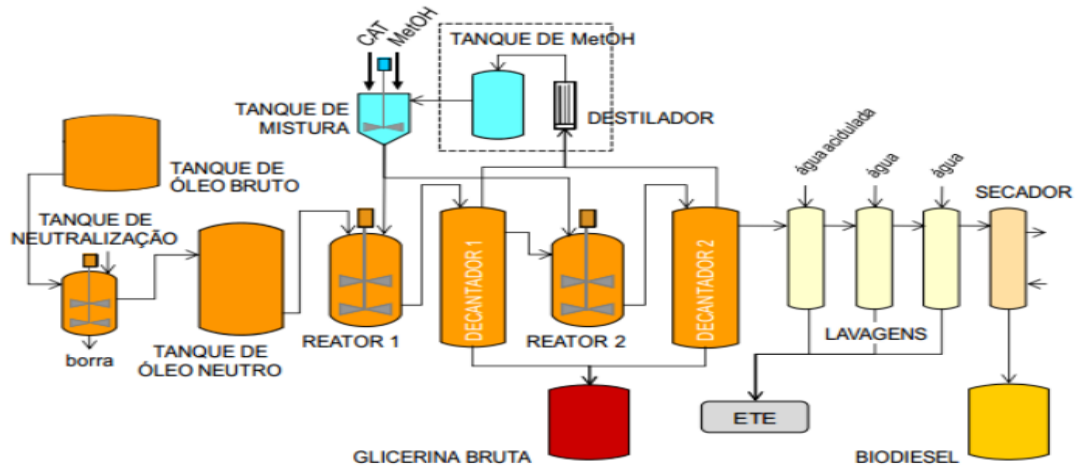


Figura 08 - Processo de produção do biodiesel.
Fonte: Ramos et al., (2011)

Como pode ser observado na Figura 08, o processo de produção de biodiesel, começa com a preparação da matéria prima, depois ocorre a reação de transesterificação (Figura 10), separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel. Na etapa de purificação do biodiesel é realizada a lavagem com água para a remoção de impurezas como, excesso de álcool, restos de catalisador (cátions metálicos), e outros produtos hidrossolúveis que por ventura estejam presentes no biodiesel (BONI, 2008).

Na Figura 09, está demonstrado o processamento de biodiesel simplificado.



Figura 09 - Esquema simplificado da produção de biodiesel.
Fonte: Adaptado de biodiesel BR (2013).

2.3.1.2 Composição e Reação de Transesterificação do Biodiesel

A composição do biodiesel é uma mistura de éster alquílicos e de ácidos carboxílicos de cadeia longa. O biodiesel tem características semelhantes ao diesel mineral, tendo potencial para substituir ou complementar o diesel mineral. Pode ser aplicado em motores de ignição por compressão sem precisar fazer modificação no motor ciclo diesel. (GHANSHYAM et al., 2014; SPERANZA et al., 2015; ALI et al., 2016). O Biodiesel é produzido a partir dos triacilgliceróis contidos nos óleos e/ou matérias graxas de origem animal ou vegetal que reagem na presença de álcoois e catalisador, gerando também como co-produto a glicerina (MAZUBERT, 2013). Para ser caracterizado como biodiesel, o produto deve atender todas as especificações contidas no Regulamento Técnico 45, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Na Figura 10, está demonstrado o processo geral da reação de transesterificação, sendo que a matéria prima (Triglicerídeo) irá reagir com uma molécula de álcool e dará início a um ciclo de catálise, até que a mistura seja convertida em biodiesel e glicerol. O processamento do biodiesel ou a reação de transesterificação é influenciado por uma série de fatores e variáveis, que podem englobar a quantidade e o tipo de catalisador utilizado, tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, tempo de reação, velocidade de agitação, quantidade de umidade presente na reação, dentre outros fatores (BORGES e DÍAZ; ATADASHI et al., ATABANI et al., 2012; YAAKOB et al., 2013).

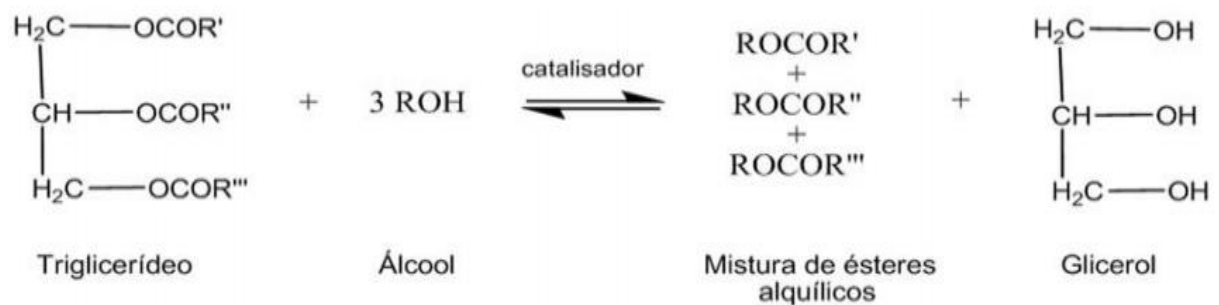


Figura 10 - Reação de Transesterificação
Fonte: LASAPE, 2014

2.3.1.3 Matérias Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel

Quando o biodiesel é comparado com o diesel de petróleo, as vantagens são imensas, principalmente pela parte ambiental, visto que o biodiesel emite menor quantidade de

monóxido e dióxido de carbono, material particulado, enxofre e compostos aromáticos (FERNÁNDEZ et al., 2010).

Na Figura 11, está demonstrado um breve histórico das matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.

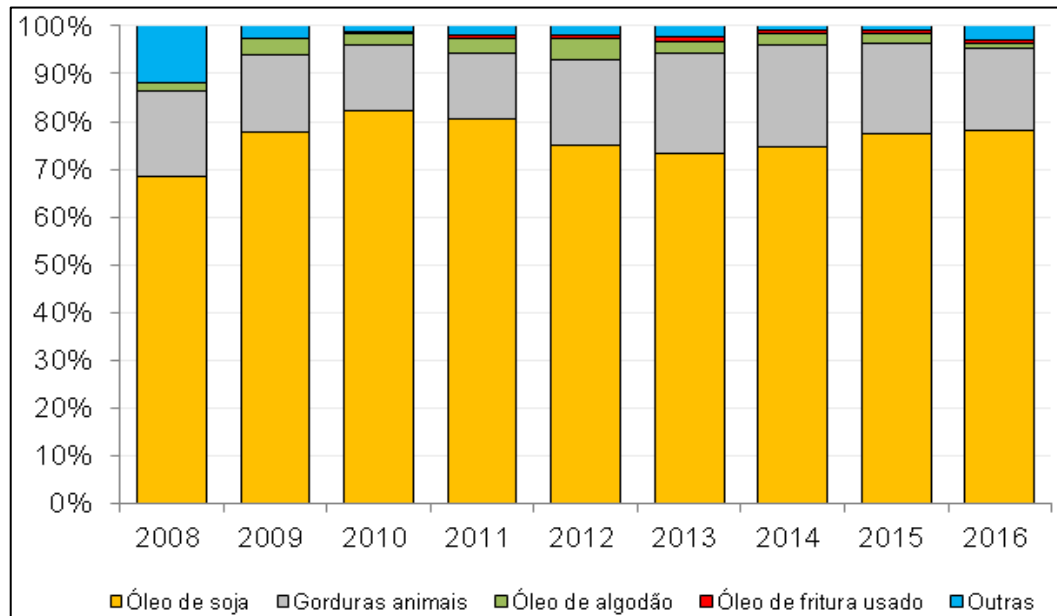


Figura 11. Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – 2005 – 2016.

Fonte: Adaptado ANP/ABIOVE, Tabela 4.13. Relatório 2017 ano base 2016.

Como pode ser observado na Figura 11, diversas matérias primas são utilizadas para a produção do biodiesel ao longo dos anos. No ano de 2014, 75% de todo o biodiesel produzido no Brasil foi proveniente de óleo de soja, 19,8% de gordura animal, seguido de algodão 2,2% e outros materiais graxos (ANP, 2015). Já no ano de 2016 (Figura 12) 69,30% é resultante de óleo de soja, 16,94% de gordura bovina e 5,66% de outras matérias, como óleo de algodão, óleo de fritura, gordura de porco, gordura de frango e outros materiais graxos representando 8,10%.

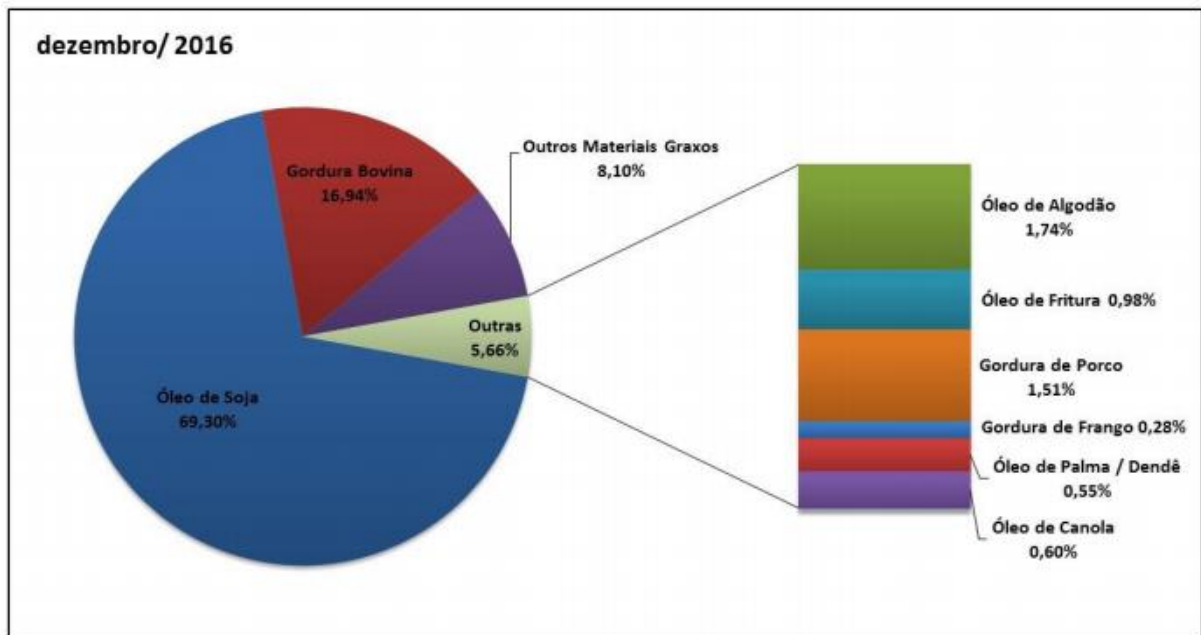


Figura 12 – Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel.
Fonte: Boletim mensal, ANP, 2017.

2.3.2 Glicerina

Segundo Oleoline (2010), as propriedades físicas e químicas da glicerina dependem do método ou processo e do óleo ou gordura usados para a fabricação do biodiesel.

2.3.2.1 Composição da Glicerina

Segundo Mota et al. (2009), o glicerol foi descoberto em 1779 por Scheele, no aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. A glicerina bruta é obtida principalmente da produção de biodiesel, sendo que a mesma é um subproduto no processo da transesterificação catalisada. Entretanto, a glicerina obtida no processo de produção do biodiesel vem contaminada com água, ácidos graxos e sabões.

A glicerina em estado puro é um líquido viscoso, incolor, inodoro, higroscópico e de **sabor doce**. Os termos glicerina ou glicerol são usados alternadamente na literatura, mas seu nome oficial pela IUPAC é Propano-1,2,3-triol ($\text{OH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$) (Figura 13). O glicerol absorve água a partir do ar e está presente na forma de ésteres (acilgliceróis) em gordura animal e óleos vegetais (PACHAURI e HE, 2006; LARSEN, 2009).

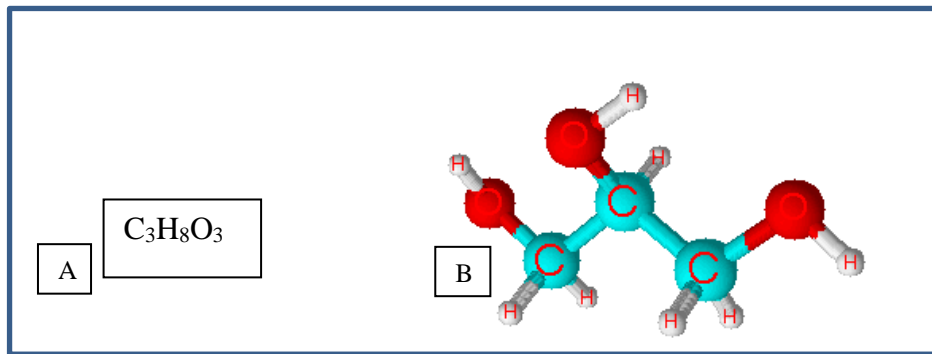


Figura 13 - A – Fórmula Molecular. **B** - Representação Tridimensional da molécula de glicerina
Fonte: Software ACD/3D Viewer

Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Estes diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas, como pode ser visualizado na Figura 14.



Figura 14 - Glicerina pura, semi-purificada e bruta
Fonte: HEIMBACH, 2015

Como pode ser observada na Figura 14, a glicerina de baixa pureza, glicerina crua ou glicerina bruta é resultante do processamento do biodiesel, corresponde a 40 – 80% de glicerol ou entre 500 e 700g de glicerol por quilo de matéria seca, sendo uma pasta com coloração escura.

A glicerina de média pureza, glicerina loira, comercial ou semi-refinada é submetida a um processo de evaporação flash, filtração, remoção parcial de álcool e outras substâncias, resultando em um material líquido com coloração marrom claro, com teor de glicerol entre 80 – 90% ou entre 800 e 900g de glicerol por quilo de matéria seca.

A glicerina de alta pureza, refinada, constitui um processo de alto custo, devido a necessidade de remoção de sais (sódio (Na), Enxofre (S), fósforo (P)), remoção de ácidos

graxos e outras impurezas por processo de filtração por membranas (micro, ultra, e nano filtração, osmose reversa), destilação e secagem. Esta glicerina possui teor de glicerol acima de 90%, dependendo do uso deve chegar em 99% de glicerol, tendo 990g de glicerol/kg MS, coloração incolor e líquida (FREITAS E PENTEADO; KNOTHE et al., THOMPSON e HE, 2006; HESS, 2007; MOTA et al., 2009).

A Tabela 01 apresenta as propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 01 - Propriedades físico-químicas do glicerol

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÕES
Peso molecular	92,09 kg/Kmol
Ponto de Fusão	17,8°C
Temperatura de auto-ignição	370°C
Ponto de Ebulição (1 atm)	290°C
Densidade (25 °C)	1,262 g/mL
Temperatura de inflamação (Flashpoint)	176°C
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)
Calor de formação	667,8 kJ/mol
Toxicidade	20 mL/kg (oral)
Solubilidade	Água e etanol

Fonte: PERRY e GREEN (2001); BASTOS et al., (2003)

De acordo com Oleoline (2010) as propriedades físicas e químicas da glicerina se devem ao tipo de óleos ou gorduras animais ou vegetais, que alteram a quantidade de ácidos graxos livres, mudando o tamanho da cadeia carbônica e ainda podem se associar com os triglicerídeos e poluentes que produzem odor, cor, mudança de estado físico ou que podem reagir e formar sabão na etapa de fabricação do biodiesel. Sendo assim a qualidade do biodiesel e a composição da glicerina dependem muito da matéria prima utilizada na fabricação do biodiesel.

Na Tabela 02, estão representados algumas características da glicerina bruta.

Tabela 02 – Composição média da glicerina bruta

PARÂMETRO	VALOR
Potencial Hidrogeniônico (pH)	6,5 – 7,5
Demanda química de oxigênio (DQO)	1900 g O ₂ L ⁻¹
Perda por dessecação (umidade)	79,96% (m/m)
Resíduo por incineração (cinzas)	4,35% (m/m)

Fonte: FERREIRA, 2009.

Como pode ser visualizado na Tabela 02 a glicerina bruta pode apresentar um pH alcalino a neutro, o que pode ser explicado pela presença de bases como NaOH, KOH residual, utilizados como catalisadores na reação na produção de biodiesel. Em termos de DQO, apresenta uma quantidade de matéria orgânica bastante elevada.

2.3.2.2 Glicerina Gerada na Fabricação do Biodiesel

É necessário destinar corretamente e promover aplicações úteis para a grande quantidade de glicerina que está disponível no mercado mundial. Sabe-se que 10% em peso do óleo vegetal utilizado como matéria prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina. Assim, observa-se que a glicerina obtida do processo de produção de biodiesel ocorre em grande porcentagem, pois para cada 100 L de biodiesel produzido, aproximadamente 10 kg de glicerina são gerados na etapa (SILVA et al., 2008; SANTIBANES et al.; MANOSAK et al., 2011).

Devido esta grande quantidade de glicerina formada no processo de fabricação do biodiesel, o excesso deste material acaba desvalorizando este co-produto, e consequentemente, é descartado de forma incorreta no meio ambiente. Outro fator que afeta o valor comercial da glicerina é a presença de impurezas como água, álcool, catalisador, sabões, ácidos graxos e resquícios de mistura ésteres (MARÇON, 2010).

Como consequência do aumento da produção de biodiesel B100 no Brasil, aumentou-se também a quantidade de glicerina no Brasil de 2005 até 2014 de acordo com cada região e ano de fabricação, como pode ser observado na Figura 15.

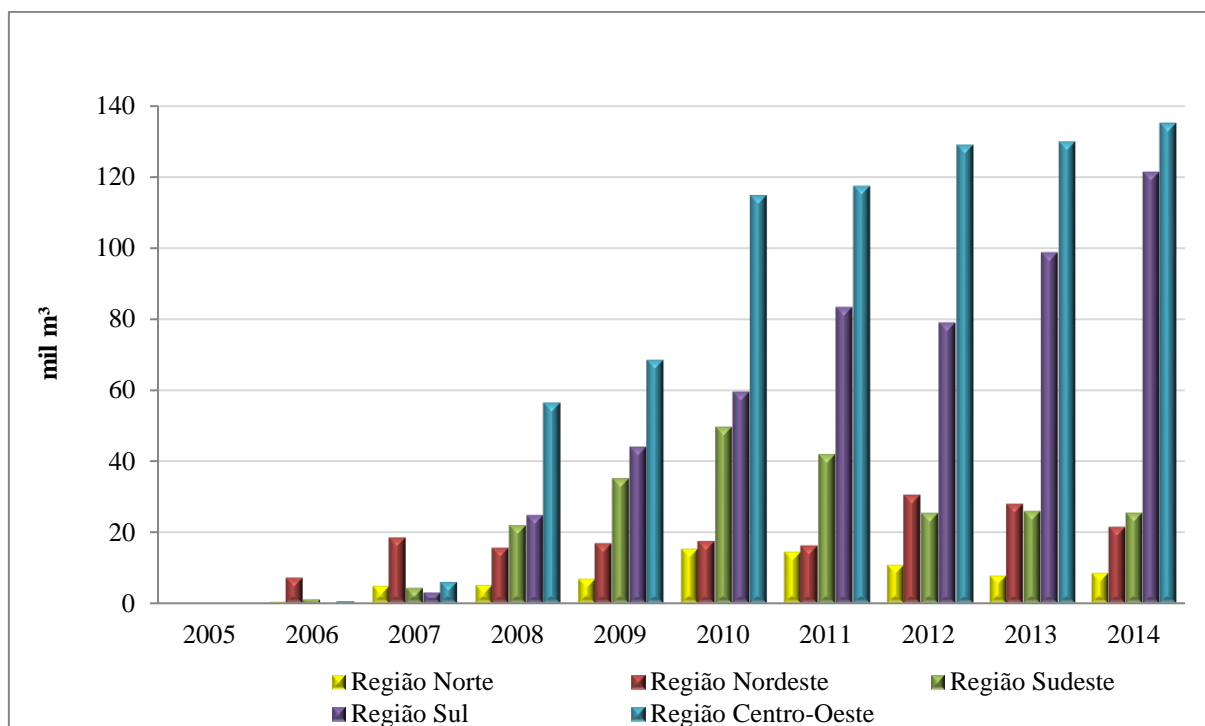


Figura 15 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões do Brasil entre– 2005-2014.

Fonte: Adaptado. ANP/SPD (tabela 4.12). Relatório 2015 ano base 2014.

Como pode ser observado na Figura 15, as regiões Sul e Centro-Oeste são as que mais têm gerado glicerina ao longo dos anos, sendo que, no período de 2006 a 2014, produziram 511.000 e 760.300 m³ respectivamente. As regiões do Sudeste e Nordeste têm oscilado suas produções ao longo dos anos sendo que a região Sudeste produziu 230.000 m³ de 2006 a 2014, enquanto a região do Nordeste produziu no mesmo período 172.000 m³. A região com menor produção é a região Norte representando 73.000 m³ de 2006 a 2014. Em 2014, somando todas as regiões foram gerados 311.800 m³ de glicerina como subproduto na produção de biodiesel (B100), 7,4% a mais que em 2013. A maior geração de glicerina em 2014 se deu na região Centro-Oeste (43,3% do total), seguida das regiões Sul (38,9%), Sudeste (8,2%) Nordeste (6,9%) e Norte (2,7%) (ANP, 2015).

2.3.2.3 Aplicações para a Glicerina

De acordo com Adhikari et al., (2009), desde 1945 mais de 1500 diferentes aplicações para a glicerina estão documentadas. Dois terços dos usos industriais da glicerina estão nos alimentos e bebidas (23%), cuidados pessoais (24%), saúde bucal (16%) e fumo (12%) (Figura 16). Segundo BIODIESEL-BR (2010), o glicerol tem aplicações, como síntese de

resinas e ésteres (11%), aplicações farmacêuticas (7%), uso em cosméticos (40%), uso alimentício (24%), outras aplicações (11%). Em relação ao uso pessoal, higiene dental, e alimentos, correspondendo a 64% do total. Segundo dados levantados, a demanda de glicerina e derivados cresce 4% ao ano nos mercado de alimentos (BIODIESEL-BR, 2010).

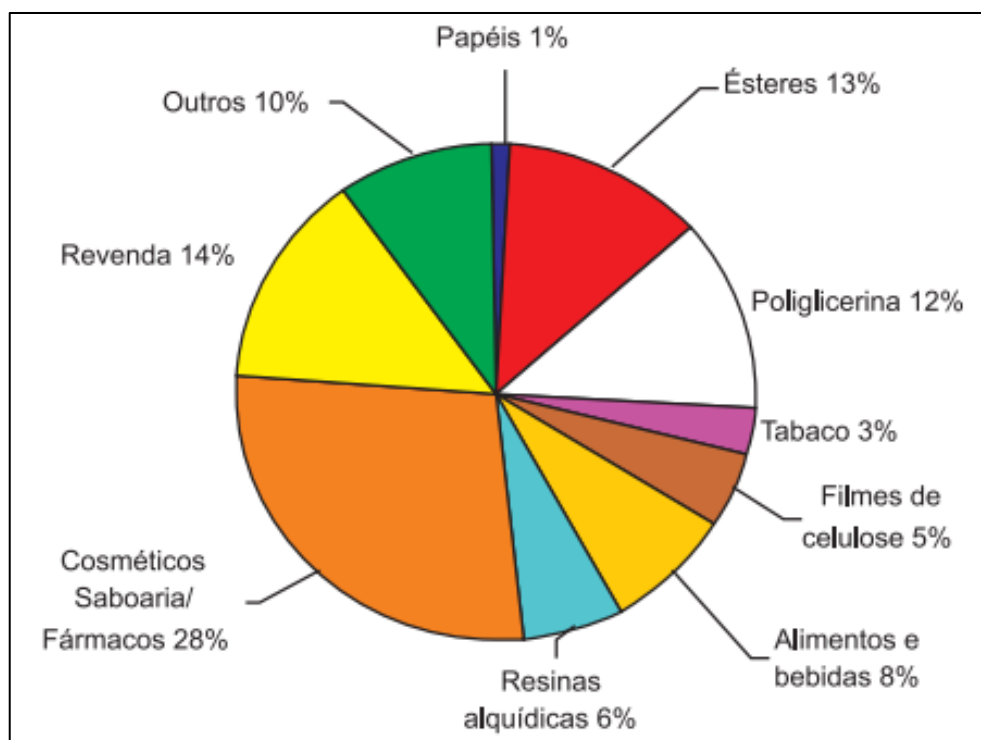


Figura 16 - Principais setores industriais de utilização da glicerina
Fonte: MOTA et al., 2009.

A glicerina bruta tem demonstrado um grande potencial como co-substrato no tratamento anaeróbio de diferentes tipos de resíduos orgânicos, para a produção de biogás (KOLEŠÁROVÁ et al., 2011). Outra alternativa para sua aplicação, é na petroquímica como a geração de ésteres, acroleína e ácido acrílico, ácido alílico e gás de síntese do glicerol, este último pode ser obtido por meio da gaseificação, pirólise ou reforma a vapor (MCNEIL et al., 2012).

Diversos trabalhos relatam a utilização do glicerol proveniente de processos produtivos de biodiesel visando o incremento na produção de biogás na biodigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais (MARTÍN et al.,; ASTALS et al., 2013; SERRANO et al.,; ATHANASOULIA et al.,; RIVERO et al., 2014).

2.3.2.4 Combustão da Glicerina

Diante do cenário da grande quantidade de glicerina bruta e das dificuldades impostas e custos para purificação, uma maneira de utilizá-la diretamente como combustível para gerar energia é por meio da queima direta, pirólise ou gaseificação para produção de gás de síntese.

Alguns trabalhos relatam a utilização de biomassa, glicerina pura e glicerina residual da produção do biodiesel para a produção de gás de síntese e hidrogênio. Fernández et al. (2009), realizaram a produção de gás de síntese a partir da pirólise da glicerina em forno de micro-ondas utilizando como catalisador carvão ativado. Adhikari et al., (2009) realizaram a reforma catalítica da glicerina em forno tubular com catalisador níquel suportado em: MgO, CeO₂, TiO₂.

2.3.2.5 Formação de Acroleína na Combustão da Glicerina

A acroleína tem fórmula molecular C₃H₄O, segundo a IUPAC é denominado de Prop-2-en-1-al e pode aparecer na combustão. A combustão do glicerol pode gerar acroleína quando aquecido acima de 280°C principalmente quando a combustão é incompleta, sendo atenuado na combustão completa (EPA, 2003).

As principais características da acroleína estão evidenciadas na Tabela 03.

Tabela 03 - Propriedades físico-químicas da acroleína

PROPRIEDADE	VALOR
Pressão de vapor (25°C)	274 mm Hg ⁻¹
Densidade (20°C)	2,33 Kg ^m 3
Ponto de Ebulição (760 mm Hg)	52,5°C
Ponto de Fusão	-88°C
Solubilidade em água (20°C)	208 mg ^L
Limite de detecção de odor	0,16 ppm
Início de irritação nos olhos (por 5 minutos)	0,09 ppm

Fonte: EPA, 2003.

Segundo Amooere e Hautala, (1983) a acroleína na temperatura ambiente é um líquido inflamável entre incolor e amarelado, com forte odor e asfixiante dependendo da concentração, promove irritação e o grau de percepção pelos humanos em torno de 0,16 ppm.

2.4 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS COMO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

O RSU (Resíduo Sólido Urbano) do Brasil possui grande quantidade de matéria orgânica, vindo a facilitar os processos biológicos para a produção de biogás e produção de energia. O biogás produzido é o gás de aterro (Landfill Gas Energy - LFG), são compostos de gases metano (biometano), dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. O processo biológico depende de vários fatores, como a temperatura, a umidade, a composição dos resíduos e a diversidade de substratos para a degradação microbiológica (SEVIMOGLU e TANSEL, 2013; LAKHOUIT et al., 2012).

A utilização do biogás como combustível reduz a emissão de gases de efeito estufa para a atmosfera, por meio da conversão de metano em dióxido de carbono (REHL E MULLER, 2011; UUSITALO et al., 2013). A eficiência de conversão do biogás em energia elétrica em motores de combustão interna depende principalmente da qualidade do biogás no que se refere à percentagem de metano, no qual a composição típica do biogás é de 52% de metano (CH₄) e 38% de dióxido de carbono (CO₂) (DANDIKAS et al.,; ZIRKLER et al., 2014).

Os RSU também podem ser utilizados no processo de incineração, tendo como vantagens a redução imediata dos resíduos, possibilidade de venda da energia gerada, produção de resíduos de cinzas estéreis e exige uma pequena área de disposição, quando comparado à disposição em aterros sanitários. (KADIR et al., 2013).

A incineração de RSU é uma prática comum em muitos países desenvolvidos, como o caso da Dinamarca que incinera mais de 45% de todo RSU gerado (ANDERSEN E LARSEN, 2012). No Brasil a incineração tem sido utilizada em pequenas escalas, especialmente para o tratamento de resíduos de serviço de saúde, pois existe uma composição baseada em riscos para a saúde devido a emissões de compostos orgânicos tóxicos.

Existe uma grande quantidade de países que utilizam a incineração como uma forma de produção de energia elétrica e tratamento do RSU. A eficiência na geração de energia elétrica pela incineração do RSU pode variar de 230 a 585 kWh⁻¹, atingindo uma média de 465 kWh⁻¹. (WANG et al., 2008; MORAES JUNIOR, 2012; BOATENG et al., 2013).

2.5 PAU-MARFIM (*BALFOURODENDRON RIEDELIANUM*)

Segundo Lorenzi (1992), o pau-marfim é uma árvore longeva, de grande porte (até 20 m), muito apreciada e valorizada no mercado por sua madeira clara (Figura 17) e de boa qualidade. São espécies recomendadas para móveis de luxo, laminados decorativos, construção civil, entre outros usos, é muito utilizada por ser de fácil manuseio e ter um bom acabamento. Sua copa é geralmente larga e arredondada com flores branco - amareladas e polinizadas por pequenos insetos (CARVALHO, 1994).



Figura 17 - Madeira do Pau-Marfim
Fonte: A autoria própria

Segundo o sistema de classificação proposto por Cronquist em 1981, a madeira do pau-marfim pertence:

- Família: Rutaceae
- Espécie: *Balfourodendron riedelianum* (Engler) Engler, Engler et Prantl, Natürl.
- Sinonímia botânica: *Esenbeckia riedeliana* Engler e *Helieta multiflora* Engler.
- Nomes vulgares: farinha-seca, farinha-seca-branca, gramixinga, guamuxinga, guarataia, guatambu, guatambu-branco, guataio, guaximinga, marfim, mucambo, pau-chumbo, pequiá-branco, pereiro-preto, pau-cetim, pau-liso, pequiá-marfim, pequiá-mamão e pequiá-mamona.

A madeira pau-marfim ou simplesmente marfim, como também é conhecida, está classificada como nativa de florestas tropicais. Ocorrem naturalmente no Brasil, Argentina e

Paraguai, sendo que no Brasil, a área de ocorrência natural do pau-marfim envolve os Estados de Minas Gerais, Paraná, Espírito Santo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo e Mato Grosso do Sul (CARVALHO, 1994).

A madeira de pau-marfim possui poder calorífico (PCS) de $4.798 \text{ kcal kg}^{-1}$, massa específica aparente entre $0,80$ e $0,90 \text{ g}(\text{cm}^3)^{-1}$, a 15% de umidade e massa específica básica entre $0,69$ a $0,73 \text{ g}(\text{cm}^3)^{-1}$. Trata-se, portanto, de uma madeira densa (JANKOWSKY et al., 1990).

2.6 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

A combustão, pirólise e gaseificação são os três processos principais resultantes da conversão termoquímica da biomassa em energia.

2.6.1 Combustão

Segundo Loeser e Redfern (2008), a combustão ou queima da biomassa acontece quando ocorre a conversão da energia química em uma forma de calor, eletricidade ou energia mecânica. O processo da combustão da biomassa ocorre em ambiente rico em oxigênio e produz gases com temperaturas de 800 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Podem ser utilizados vários tipos de biomassas como, madeira residual, resíduos agrícolas (bagaço), resíduos da indústria de papel, resíduos sólidos urbanos, que normalmente são de baixo custo, estão disponíveis em grandes quantidades e geralmente contêm um baixo teor de umidade para a combustão (FIORI et al. 2012).

Apesar da vantagem do processamento da combustão em poder utilizar vários tipos de resíduos, devem ser levadas em conta as emissões que podem não estar em conformidade com as normas exigidas, principalmente quando se trata de resíduos contaminados (por exemplo, resíduos sólidos municipais). Assim, as investigações e o desenvolvimento futuro da tecnologia de combustão devem ser melhorados para maior eficiência de produção de energia, reduzindo a emissão de poluentes nocivos (SRIRANGAN et al., 2012).

2.6.2 Pirólise

Segundo Goyal et al. (2008) o processo da pirólise é um processo térmico de decomposição da biomassa que acontece na ausência de oxigênio. A temperatura da pirólise pode variar de 350°C até mais de 800°C. Os produtos finais da pirólise dependem dos parâmetros de operação adotados, como temperatura, tamanho de partícula e tempo de retenção. Uma vantagem da pirólise de resíduos de madeira é por ela produzir uma grande quantidade de substâncias químicas, com potencial de serem utilizados como substitutos para os combustíveis convencionais, além de terem quantidades insignificantes de enxofre, tendo pouca ou nenhuma emissão de SO_x (MOHAN et al., 2006).

2.6.3 Gaseificação

Segundo Zhou et al. (2009), a gaseificação é um processo relacionado com a pirólise, mas a diferença entre ambos os processos é que a gaseificação ocorre na presença de oxigênio, na forma de ar ou vapor de água.

Segundo Vaswani, (2000), a gaseificação é a conversão termoquímica de qualquer combustível líquido ou sólido, como a biomassa, em gás energético por meio da oxidação parcial, pois utiliza uma quantidade de ar menor que a necessária estequiometricamente.

Segundo Kirubakaran et al. (2007), a retirada de umidade ocorre em três etapas, sendo que acima de 120°C ocorre a secagem da biomassa, até 350°C ocorre a desvolatilização do material volátil e a gaseificação dos compostos orgânicos ocorre acima de 350°C. Para que o processo de gaseificação seja eficiente deve ocorrer em temperaturas elevadas, na faixa de 800 – 900°C. A gaseificação ocorre na presença de oxigênio na forma de ar, oxigênio puro ou vapor, não sendo necessária a utilização de gás de arraste.

O gás resultante da conversão da biomassa realizada em gaseificadores produz um gás combustível que pode ser utilizado em usinas térmicas movidas a gás para a produção de energia elétrica. Haryanto et al., (2009) afirma que o gás oriundo da gaseificação é considerado de baixo poder calorífico que varia entre 4 a 6 MJ para cada Nm³ de gás gerado. Perry (2001), também afirma que se o material de alimentação for biomassa pode ocorrer a formação de alcatrão.

As vantagens da tecnologia de gaseificação se devem principalmente, por poder utilizar diversos tipos de biomassas e serve como fonte primária de centrais de geração

termelétrica de elevada potência. Além disso, é possível remover dele os componentes químicos que prejudicam o meio ambiente e a saúde humana, o que transforma a gaseificação em um processo limpo e de grande interesse. (GASNET; BRASIL, 2008).

2.6.3.1 Gás de Síntese

O Gás resultante da oxidação parcial da matéria orgânica na gaseificação é conhecido como gás de síntese, uma mistura de gases de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), com pequenas quantidades de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), metano (CH_4), hidrocarbonetos e gás nitrogênio (N_2). O gás de síntese pode ser queimado diretamente com a finalidade da geração de energia térmica e também utilizado em motores de combustão interna e em turbinas para geração de eletricidade (BRASIL, 2008; HARYANTO et al., 2009; ALVES, 2010). Na Figura 18, estão as principais utilizações e aplicações do gás de síntese.

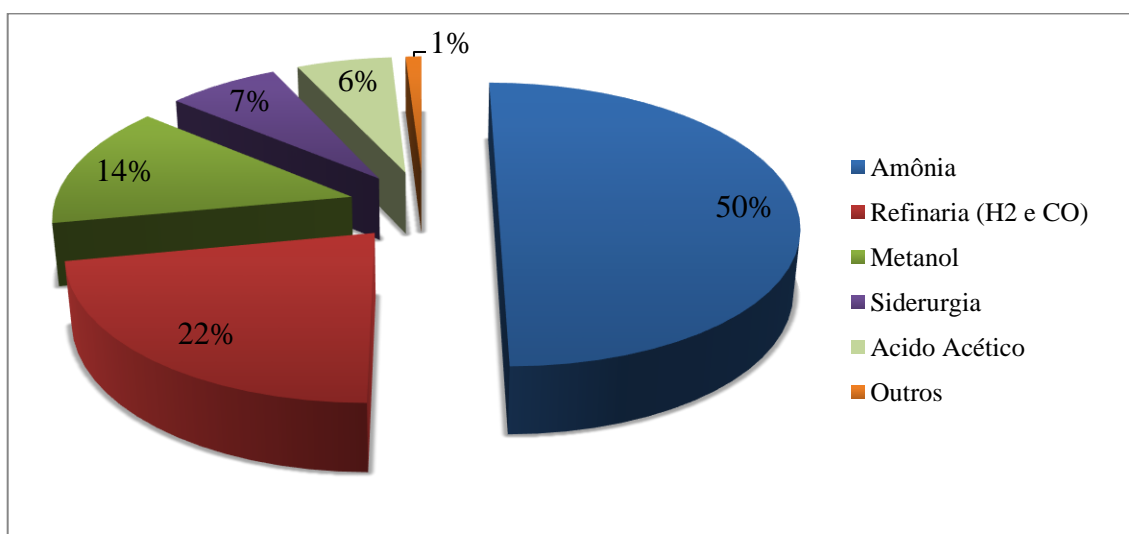


Figura 18 - Principais usos e aplicações do gás de síntese
Fonte: GEROSA e MATAI, 2006

De acordo com Panigrahi et al., (2002), outras aplicações também podem ocorrer, como produção de metanol, hidrogênio, amônia, ácido sulfúrico, formaldeído e utilizado em turbina a gás.

Uma forma de transformação do gás de síntese em outros produtos, é realizar a transformação para metanol, via síntese de Fisher-Tropsch, ou para a produção de células a combustível de H_2 (BAUMLIN et al., 2006).

2.6.3.2 Gás Hidrogênio (H₂)

Segundo Adhikari et al., (2008), o H₂ é considerado um combustível alternativo, sendo cada vez mais utilizado, principalmente quando produzido a partir de fontes renováveis. Atualmente, quase 95% da produção de H₂ é a partir de combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural), também a partir de refinaria, como amônia e etanol e a partir de fontes alternativas de energia tais como biomassa, biogás, gás de aterro, glicerina (subproduto residual do biodiesel) tendo baixos impactos ambientais, (PIETROGRANDE e BEZZECCHERI, 1993).

2.6.3.3 Gaseificação da Biomassa Contaminada com Metal Pesado

Há também a possibilidade para utilização de biomassas contaminadas por metais pesados, método utilizado por Antonelli (2015), em que obteve resultados satisfatórios removendo os metais pesados por meio da gaseificação.

2.7 TIPOS DE GASEIFICADORES

Segundo Saxena et al. (2008), os tipos de gaseificadores mais utilizados e comercializados são de leito fixo e o de leito fluidizado. Os gaseificadores de leito fixo podem ser divididos em gaseificadores contracorrente e co-corrente e os de leito fluidizado são divididos em fluidizado circulante e fluidizado borbulhante.

2.7.1 Gaseificadores de Leito Fixo

Segundo Mckendry (2002), nos gaseificadores de leito fixo o material de alimentação se move por ação da gravidade, sendo que sua temperatura de operação gira em torno de 1000°C. Estes gaseificadores geralmente são utilizados para alimentação do gás em motor gerador de combustão interna, em sistemas de capacidade entre 100 kW e 10 MW.

2.7.1.1 Gaseificadores Contracorrente

Segundo Quaak et al., (1999), os gaseificadores de fluxo contracorrente (Figura 19) possuem baixo rendimento e são de difícil manuseio, sendo que a presença de umidade e de

cinza são os principais problemas encontrados. Porém produzem poucas quantidades de alcatrão e material particulado, por este motivo o gás produzido é indicado para queima em motores de combustão interna.

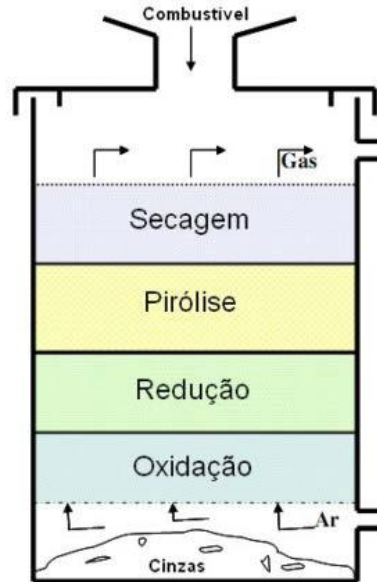


Figura 19 - Gaseificador contracorrente
Fonte: CIFERNO, 2002

Como se pode observar na Figura 19, os gases gerados nas zonas de secagem e pirólise são direcionados ao gás do produto final. De acordo com Apolinario (2006), o gaseificador de fluxo ascendente, consiste em introduzir o material de alimentação pelo topo do gaseificador, passando lentamente pelo corpo que é dividido em zonas de secagem, pirólise, gaseificação e combustão.

2.7.1.2 Gaseificadores Co-corrente

Os gaseificadores co-corrente (Figura 20), assim como os gaseificadores contracorrente produzem gases com baixos teores de alcatrão e de material particulado, tem pouco rendimento e dificuldade de manuseio. A umidade e as cinzas também são problemas agravante nesse tipo de gaseificador, os gases gerados no processamento são indicados para uso em queima de motores de combustão interna. Nesse tipo de gaseificador ocorre perda na eficiência devido à retenção de energia nos gases de saída, que normalmente possuem temperaturas que variam entre 900 e 1000°C. (MCKENDRY, 2002).

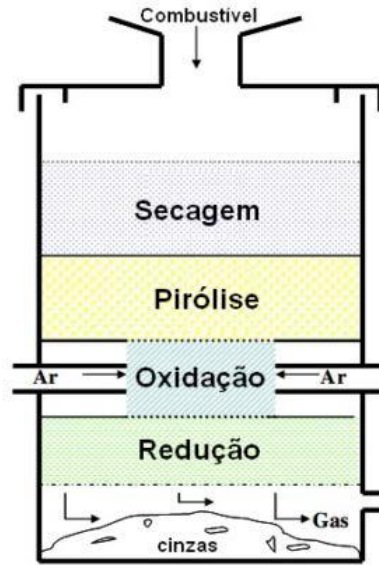


Figura 20 - Gaseificador co-corrente
Fonte: (CIFERNO, 2002)

De acordo com a Figura 20, o material de alimentação e o fluxo de ar movimentam-se na mesma direção. Segundo Mckendry (2002), o gás de síntese passa pela zona de combustão antes de sair do gaseificador, onde ocorre a geração de um gás com menores teores de alcatrão, mas com percentual maior de partículas, quando comparado aos gaseificadores de fluxo ascendente.

2.7.2 Gaseificadores de Leito Fluidizado

Segundo Saxena et al., (2008), nos gaseificadores do tipo fluidizado, utilizam junto com o material de alimentação um material fluidizante, que arrasta consigo a biomassa, aumentando a superfície de contato e melhorando a velocidade de reação. Este tipo de gaseificador tem facilidade de manuseio e, por este motivo, é o modelo mais empregado em grandes instalações, mas como desvantagem, têm custo operacional maior, quando comparados ao gaseificador de leito fixo e também a quantidade de material particulado que é arrastado junto com o gás. (fazer nova frase)

2.7.2.1 Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante

No gaseificador de leito circulante as partículas arrastadas pelos gases são enviadas de volta para o leito por um ciclone, mantendo-se em circulação como pode ser observado na

Figura 21. Este modelo opera próximo ao regime de transporte pneumático e possui uma maior conversão de carbono, pelo maior tempo de residência das partículas (CENBIO, 2002).

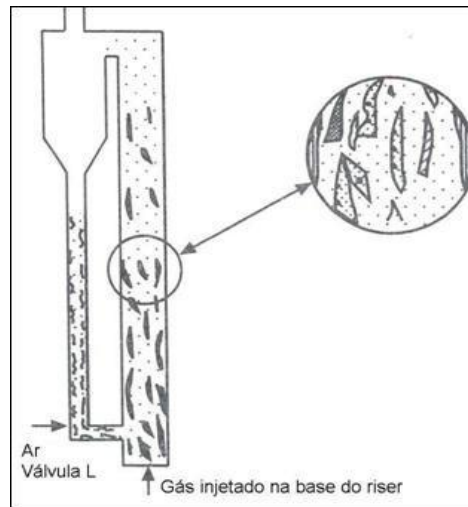


Figura 21 - Gaseificador de leito fluidizado circulante
Fonte: YANG, 2003

Como pode ser observado da Figura 21, no gaseificador de leito fluidizado circulante, as partículas sólidas entram na coluna principal e encontram um fluxo de ar ascendente que as transporta em direção ao ciclone. No ciclone as partículas são separadas da corrente de gás, retornando ao fundo da coluna principal, formando um ciclo (YANG, 2003).

2.7.2.2 Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante

Nos gaseificadores borbulhantes (Figura 22), as partículas arrastadas pelo processo não são enviadas de volta para o leito. A introdução de biomassa é realizada diretamente na zona do leito. Nesse gaseificador ocorre introdução de ar, oxigênio ou vapor no fundo do recipiente que contém finas partículas de areia e alumina, que funcionam como material fluidizante (CENBIO, 2002).

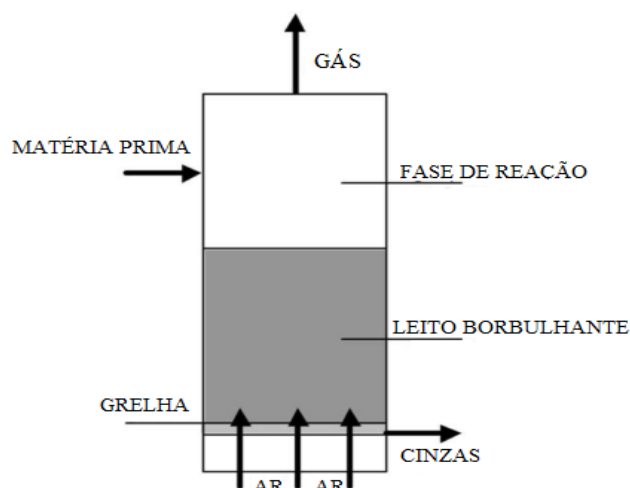


Figura 22 - Esquema de um gaseificador de leito borbulhante
Fonte: QUAAK et al., 1999).

De acordo com a Figura 22, observa-se que a introdução/alimentação do material acontece acima da grelha num leito móvel de material granulado. O material introduzido passa pelo processo de pirólise em leito quente, formando carvão com componentes gasosos. A temperatura no gaseificador é mantida na faixa de 700 a 900 °C, produzindo gás com pouca concentração de alcatrão devido ao contato com o material quente do leito. Uma desvantagem do gaseificador de leito borbulhante é a formação de caminhos preferenciais causados pela passagem do gás (QUAAK et al., 1999, MCKENDRY, 2002).

2.7.3 Características dos Gases Gerados na Gaseificação

De acordo Bridgwater (1991), as características do gás produzido (composição, poder calorífico e qualidade) é influenciada em função dos diferentes tipos de gaseificadores como mostra a Tabela 04.

Tabela 04 – Características do gás de diferentes tipos de gaseificadores.

TIPO DE GASEIFICADOR	COMPOSIÇÃO DO GÁS, % VOL.					PCS MJ/Nm ³	QUALIDADE DO GÁS*
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		
Leito Fluidizado	9	14	20	7	50	5,4	Média
Contracorrente	11	24	9	3	53	5,5	Pobre
Concorrente	17	21	13	1	48	5,7	Boa

* Particulados e alcatrão
Fonte: BRIDGWATER, 1991.

2.8 PODER CALORÍFICO

Segundo Kannan et al., (2012), o poder calorífico de um combustível é definido pelo calor liberado durante a combustão quando uma determinada quantidade de combustível é queimado, podendo ser medido por bombas calorimétricas. O poder calorífico é classificado em Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). O PCS refere-se ao calor liberado pela combustão do combustível com a água em estado condensado, enquanto o PCI é o calor liberado da queima do combustível, estando toda a água no estado gasoso (SHENG e AZEVEDO, 2005; FASSINOU et al., 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.1.1 Caracterização da Biomassa de Madeira (Cavacos de Pau-Marfim)

Para a realização do experimento no gaseificador foram utilizados cavacos de madeira (pau-marfim) de uma indústria de móveis localizada no oeste do Paraná. Para a retirada parcial da umidade da biomassa foi utilizado estufa a 65°C, como pode ser observado na Figura 23. Também foi realizado ensaio de Densidade com Mercúrio (Hg), umidade a base seca.



Figura 23 – Retirada de umidade do material em estufa

Fonte: Autoria própria (Estufa laboratório de solos Unioeste – Campus Cascavel)

3.1.2 Caracterização da Biomassa

Para a caracterização da biomassa foi avaliado a quantidade de cinzas, poder calorífico, densidade e o teor de umidade de acordo com a norma da ABNT (2003). Para preparação do material, a madeira foi preparada em pequenas partículas e separada em peneira de 40 Mesh. O material retido pela peneira foi descartado e o restante pesado em balança analítica e colocadas em estufa a 105°C ($\pm 0,5$ °C) até massa constante.

Para a caracterização da madeira, foram trituradas em partículas pequenas e misturadas com glicerina em 0%, 2%, 5%, 7% e 10% conforme a Figura 24.

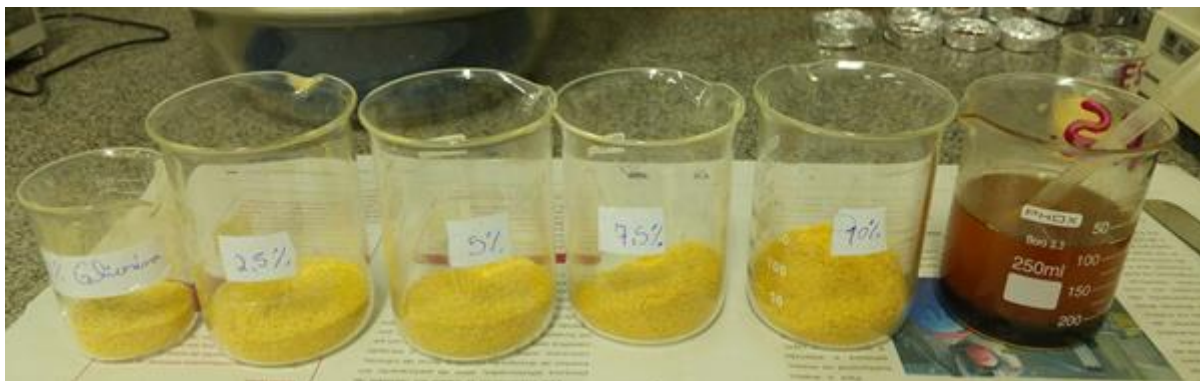


Figura 24 – Preparação das amostras com glicerina para análise de poder calorífico, umidade e cinzas.
Fonte: Autoria própria

3.1.3 Teor de Umidade

De acordo com Wood Handbook (1968), o teor de umidade é definido como a quantidade de água presente no material e pode ser expressa em percentagem com relação à massa da madeira seca de acordo com a equação 01.

$$U = \frac{W_u - W_o}{W_u} \times 100\% \quad \text{Eq. 01}$$

No qual:

- U - Umidade, %;
- W_u - massa do material inicial;
- W_o - massa do material após secagem, Kg.

3.1.4 Densidade Aparente

A Densidade convencionalmente é definida pela razão entre a massa e o volume do corpo de prova para um dado teor de umidade (U%). No caso da NBR 7190/1997, a densidade é calculada através da equação 02.

$$D = \frac{M}{V} \times 100\% \quad \text{Eq. 02}$$

No qual:

- D - Densidade (g/cm^3);

- M - massa do material (g);
- V - Volume (cm³).

Para a realização de densidade as amostras foram imersas em meio aquoso com Mercúrio (Hg), medido o volume do bloco e sua massa.

3.1.5 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi calculado com 03 repetições de acordo com a norma TAPPI T-211 om-85 25 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI, 1999). A equação 03 foi utilizada para calcular o teor de cinzas.

$$C = \frac{P_c}{P} \times 100\% \quad \text{Eq. 03}$$

No qual:

- C = teor de cinzas (%);
- P_c = peso das cinzas (g);
- P = peso da amostra seca em estufa (g).

3.1.6 Poder Calorífico

Para a determinação do poder calorífico foi utilizada o calorímetro isotérmico 28 modelo e2K (Figura 25).



Figura 25 - Equipamento e2k para medição do PCS. A- Bomba Calorimétrica B - Cadinho metálico e fio de algodão preso à resistência. C – Estação de carga

Fonte: Autoria própria (Laboratório de Biodiesel da Unioeste – Campus Cascavel)

Foram pesados cerca de 0,5g da amostra, em balança semi-analítica (Figura 26). Para a análise foi prendido um fio de algodão imerso na amostra e o cadinho acoplado em uma resistência. O cadinho metálico foi colocado sobre o suporte interno do vaso calorimétrico (conforme Figura 25 - B). Após este procedimento, a amostra foi pressurizada a 3 MPa com oxigênio (Figura 25 - C), dando início a medição do poder calorífico na bomba calorimétrica (Figura 25 - A), o resultado foi expresso em MJ kg⁻¹.



Figura 26 – Balança (Marte AY220) com 04 casas decimais
Fonte: Autoria Própria (laboratório de solos da Unioeste – Campus Cascavel)

3.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a determinação da biomassa de madeira com mistura de glicerina foi utilizada análise de TGA (Figura 27), que consiste em uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação a temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma programação controlada. Esta técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura em que se decompõe e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (IONASCHIRO, 2004).

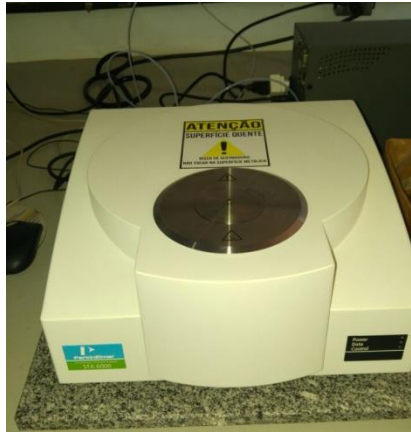


Figura 27 – Equipamento TGA, modelo PerkinElmer – STA 6000
 Fonte: Autoria Própria (laboratório de Química da Unioeste – Campus Toledo)

3.2 GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

Os testes de gaseificação foram realizados no ano de 2016 no município de Cascavel - estado do Paraná. A unidade da gaseificação que foi utilizada encontra-se no laboratório de Bioenergia do mestrado de Engenharia de Energia na Agricultura da Unioeste, sob as coordenadas $24^{\circ}59'20.73''S$ e $53^{\circ}26'58.68''O$, como pode ser visualizado na Figura 28.



Figura 28 - Mapa do Município de Cascavel e Localização da área de estudo
 Fonte: Google Maps 2015 e Google Earth 2015.

O gaseificador utilizado nos experimentos compunha-se de leito fixo, fluxo contra corrente de dois estágios, da Marca TERMOQUIP, modelo CD 40 (Figura 29).



Figura 29 – Unidade de gaseificação.
Fonte: Autoria própria. (laboratório Bionergia da Unioeste – Campus Cascavel)

Para realizar a gaseificação do material (figura 30), utilizou-se uma massa conhecida de madeira e glicerina, introduzida na parte superior do gaseificador. Após a alimentação do gaseificador foi dado início ao processo de combustão do material com o auxílio de um maçarico. Segundo a Termoquip Ltda (2007), fabricante do gaseificador, recomenda que a T °C do equipamento seja próxima de 900°C, sendo que nessa temperatura a quantidade de material particulado presente no gás de síntese, é menor que 10 mg/Nm^3 e a quantidade de vapores de alcatrão é baixa, que o torna compatível para uso em motores de combustão interna.

Depois da partida no gaseificador, as válvulas de controle de ar atmosférico foram controladas com intuito de colocar a quantidade estequiométrica ideal de gás para ocorrer a combustão. Após chegar à temperatura ideal de gaseificação, as válvulas de gás foram controladas e fechadas a fim de diminuir a vazão de ar, mantendo na faixa de temperatura ideal de gaseificação (750 – 900°C).

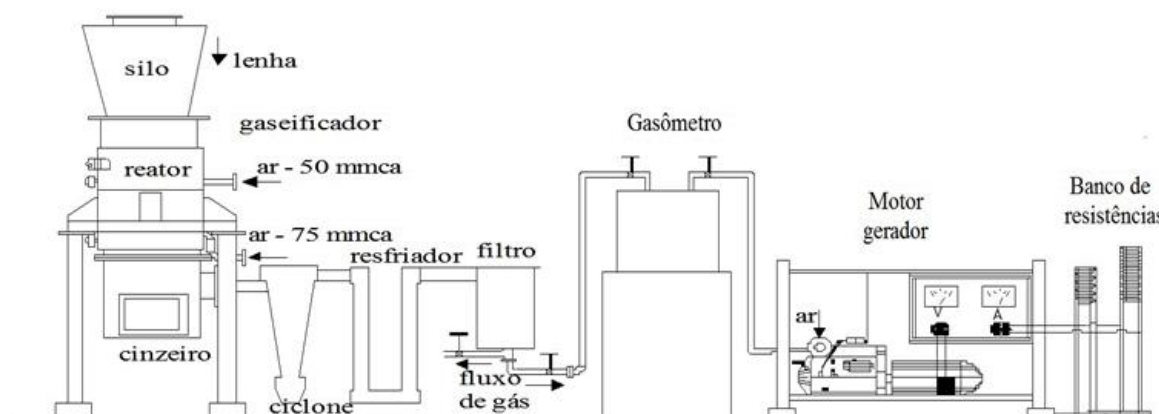


Figura 30 - Montagem do experimento
 Fonte: CHAVES, 2012

Como pode ser visualizado na Figura 30, o gás de síntese produzido no gaseificador é direcionado para um gasômetro, com a finalidade de armazenar e homogeneizar o gás produzido.

3.2.1 Caracterização e quantificação do Gás de Síntese

Para a caracterização e quantificação do gás de síntese foram realizadas análises de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e de Cromatografia Gasosa (CG).

3.2.1.1 Análise da Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para determinação de alguns gases presentes do gás de síntese foi realizado análise de FTIR, sendo um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Segundo Resende (2009), esta técnica é usada para identificar compostos ou investigar a composição de uma amostra de gás.

Segundo Lopes e Fascio, (2004) o componente elétrico da onda eletromagnética interage com o componente elétrico da substância em análise, causando alterações na posição relativa dos átomos ou dos elétrons. Quando uma onda eletromagnética na região do infravermelho médio interage com a matéria, gera alteração vibracional na molécula, onde sofre excitação vibracional. Assim, qualquer alteração química na substância em estudo reduz um determinado grupo funcional, aumentando o outro, refletindo na redução ou aumento de uma banda na região do infravermelho, que é característica daquele grupo funcional.

O equipamento de Infravermelho utilizado na análise encontra-se na Figura 31.



Figura 31 – Equipamento de FTIR, Modelo PerkinElmer – Spectrometer Frontier
Fonte: Aatoria Própria (laboratório de Química da Unioeste – Campus Toledo)

3.2.1.2 Análise de Cromatografia a Gás (CG)

A análise da composição e quantificação do gás de síntese foi avaliada através do CG (Figura 31), que consiste em uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (EWING, 2002).



Figura 32 – A: Equipamento de CG, Modelo SHIMADZU – GC 2010. B: Monitor com as bandas de detecção do gás em análise.
Fonte: Aatoria Própria, Laboratório de Engenharia Agrícola – Unioeste, Campus Cascavel.

Mais especificadamente para a análise do gás de síntese no CG, alíquotas do gás foram coletadas em seringa com dispositivo de trava (Sigma®). As alíquotas de gás foram determinados por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu® 2010 (Figura 32), equipado

com coluna capilar Carboxen[®] 1010 plot (30 m x 0,53 mm x 0,30 μm). Como gás de arraste foi utilizado argônio com vazão de ar de make-up de 8 mL.min⁻¹. Foram injetados 500 μL de amostra e a temperatura do injetor foi ajustada para 200 °C. A detecção foi realizada em detector de condutividade térmica (TCD) à temperatura de 230 °C. O forno foi programado para operar à temperatura inicial de 130 °C, sendo aquecido a 135 °C a uma taxa de 46 °C.min⁻¹ durante 6 minutos (PENTEADO et al., 2013).

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.1.1 Caracterização dos Resíduos de Madeira

Para a realização de gaseificação foram realizados testes preliminares das amostras dos resíduos de madeira, e posterior análise do teor de umidade com base na massa seca e densidade, conforme pode ser visualizado na Figura 33 e na Tabela 05.



Figura 33 – Imersão das amostras em Hg e pesado em balança.

Fonte: Autoria Própria, (laboratório de Engenharia Agrícola da Unioeste – Campus Cascavel)

Tabela 05- Análise do Resíduo de Pau - Marfim

Madeira (Pau Marfim)	Temperatura (°C)	Umidade Base seca (%)	Densidade (g/cm ³)
Média	30	11,13 ± 0,77dp	0,82 ± 0,076dp

Fonte: Autoria própria

Os dados de densidade média demonstrados na Tabela 05 estão próximos dos valores encontrados por Moreschi (2010), Perry e Green (2001); Bastos et al., (2003), que encontraram 0,84 g/cm³. A umidade da madeira em base seca está próximo ao limite de acordo com a NBR 7190 (1997), que estipula em 12% como umidade de referência.

4.1.2 Determinação do Poder Calorífico, Umidade e Cinzas.

A partir destas misturas foram realizados testes para caracterização química, através de análise do poder calorífico superior (PCS), umidade a base seca e Cinzas, conforme pode ser

visualizada na Tabela 06. O valor de PCI é calculado levando em consideração a concentração de umidade na madeira e a energia necessária para evaporar a água presente no material.

Tabela 06 - Determinação do poder calorífico (PCS), Umidade e Cinzas

MISTURA DE GLICEROL (%)	(PCS) MJ kg ⁻¹	Umidade %	Cinzas %
0	16,838 ± 0,159 _{dp}	10,28	0,236519
2,5	17,397 ± 0,451 _{dp}	9,57	0,365427
5	17,262 ± 0,656 _{dp}	10,27	0,315394
7,5	18,554 ± 1,673 _{dp}	8,56	0,270653
10	19,244 ± 0,217 _{dp}	8,92	0,303537

Fonte: Aatoria própria

Como pode ser observado na Tabela 06, o PCS nas leituras teve influência conforme foi aumentado o percentual de glicerina. Observando um aumento de 14,3% quando se utilizou 10% de glicerina. O PCS da madeira sem glicerina teve valores próximos aos resultados encontrados na literatura, valores entre 16 e 19 MJ Kg⁻¹ por Balloni (2009), Martinez (2011), Vissotto (2012), Chaves (2012) e Menezes (2013).

A quantidade média de cinzas dos tratamentos com glicerina demonstrou pouca variação entre os tratamentos e estando em conformidade de acordo com Fengel e Wegener (1984), que afirmam que para madeira de conífera, a faixa de teor de cinzas deve estar na faixa de 0,10 a 1% base madeira seca.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA):

Na Figura 34, observa-se o termograma das misturas de madeira e glicerina, a partir da Análise Termogravimétrica.

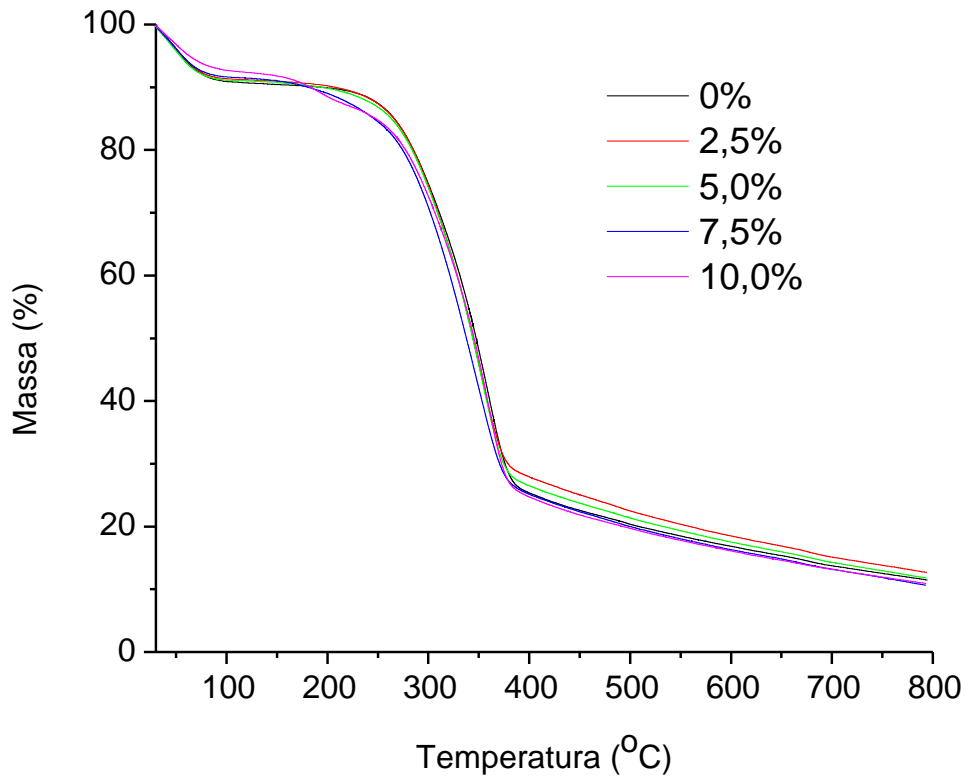


Figura 34 - Termograma das misturas de madeira e glicerina, composição expressa no gráfico.
Fonte: Autoria própria

De acordo com o termograma da Figura 34, observou-se que as alterações mais significativas ocorrem na faixa entre 100 e 200°C e entre 300 e 400°C, estas alterações podem ser melhor visualizadas na Figura 35, podendo observar as principais diferenças na perda de massa, em relação a amostra de 5 e 10% de glicerina, com a amostra sem glicerina.

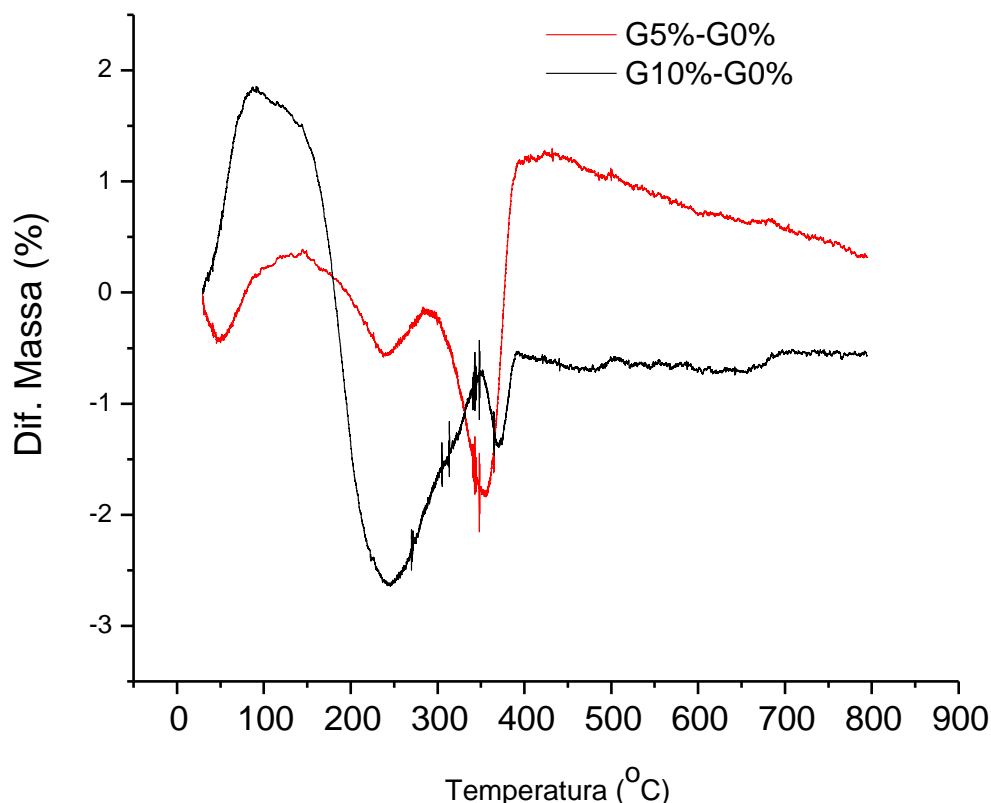


Figura 35 - Diferença da perda de massa, em porcentagem, para as amostras de 5 e 10% de glicerina em relação a amostra sem glicerina.

Fonte: Autoria própria

De acordo com a Figura 35, as alterações observadas em temperaturas abaixo de 150°C, podem ser atribuídas à presença de água na amostra, esta evapora nesta faixa de temperatura, apresentando uma banda com máximo em 100°C. Sabe-se que a glicerina absorve água, portanto, a alteração da porcentagem de água na amostra é dependente do tempo.

As bandas negativas indicam que estes componentes não estão presentes na amostra sem a glicerina com banda próxima a 250°C e 350°C. A banda com máximo em 250°C pode ser associada à evaporação da glicerina, esta possui ponto de ebulição ao redor de 290°C, entretanto sua evaporação inicia-se em temperaturas inferior a esta temperatura.

A banda associada a 350°C pode ser associada à evaporação do óleo de soja, este possui ponto de fulgor em 350°C, ou seja, nesta temperatura a pressão de vapor do óleo é suficiente para entrar em combustão.

4.2 MISTURA MADEIRA E GLICERINA PARA GASEIFICAÇÃO E PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Para a realização da Gaseificação, inicialmente foi realizado a mistura de glicerina e madeira manualmente, obtendo as misturadas com glicerina em 0%, 2%, 5%, 7% e 10% em massa, conforme pode ser visualizada na Figura 36.



Figura 36- Mistura Madeira (Pau-Marfim) e Glicerina
Fonte: Autoria própria (laboratório Bionergia da Unioeste – Campus Cascavel)

O gás de Síntese, produzido no gaseificador foi coletado diretamente na saída do mesmo e posteriormente levado para análise em laboratório, a fim de caracterizar e quantificar os gases presentes, através de equipamento de Infravermelho e Cromatografia gasosa.

4.2.1 Análise do Gás de Síntese no Infravermelho

O infravermelho é uma técnica muito útil para identificação de compostos orgânicos, sendo o objetivo neste trabalho detectar os gases presentes na amostra e verificar se à presença de acroleína nos gases.

Na Figura 37 estão os padrões dos gases que possivelmente pudessem ser encontrado nas amostras.

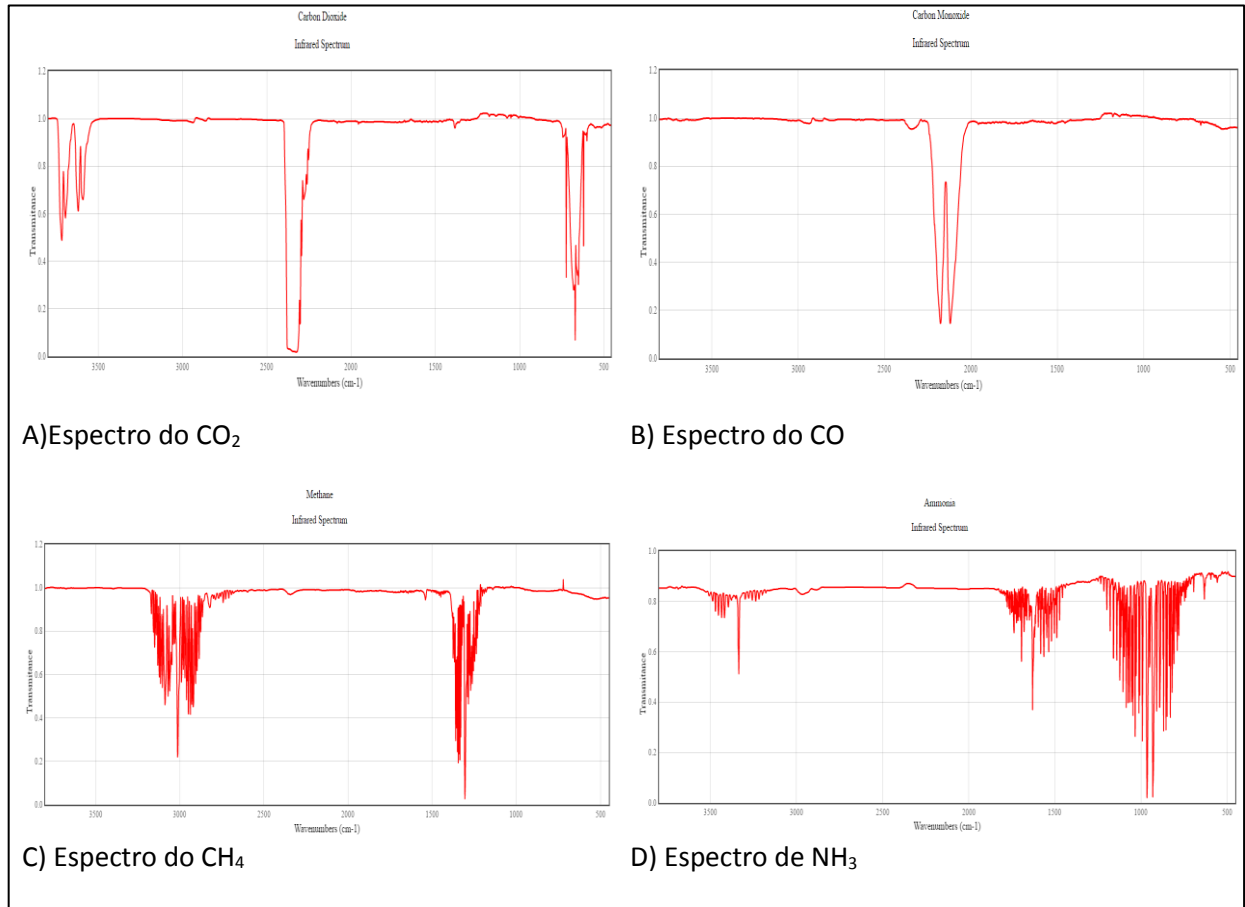


Figura 37 - Conjunto de Espectro do Infravermelho: **A-** Dióxido de carbono, **B-** Monóxido de Carbono, **C-** Metano, **D-** Amônia
 Fonte: Autoria própria

Na Figura 38, está demonstrado o espectro obtido, por meio da análise de Infravermelho.

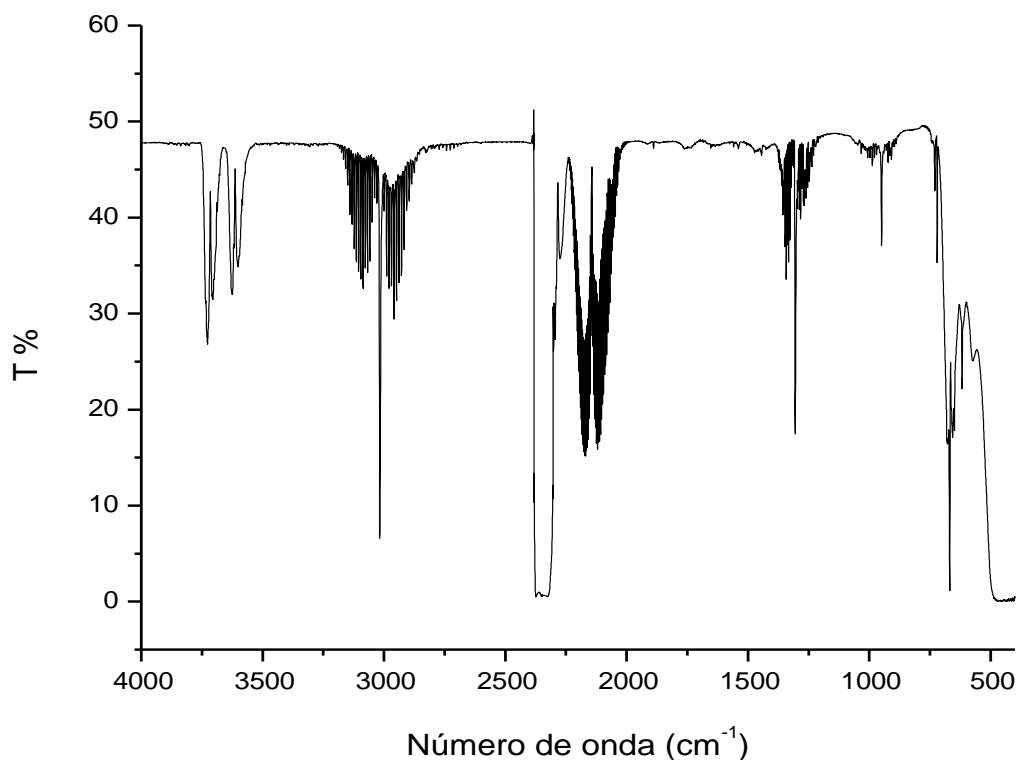


Figura 38 - Espectro de Infravermelho
Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos pelo espectro da Figura 38 foram comparados com os padrões demonstrados na Figura 36. Observou-se a presença de gases de CH_4 próximos na onda de 3000 cm^{-1} , o CO na onda entre $2000 - 2250 \text{ cm}^{-1}$, o CO_2 na onda entre 2250 e 2500 cm^{-1} chegando a estourar o pico devido à alta concentração desse gás e NH_3 na onda de $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Gases como, H_2 (Hidrogênio), N_2 (Nitrogênio) e O_2 (Oxigênio) não é possível detectar no Infravermelho, conseqüentemente esses gases não aparecem no espectro obtido.

Ainda de acordo com a Figura 38, observa-se no espectro que não foi possível localizar gases como ligação simples entre $\text{C} - \text{C}$ (Carbono – Carbono) ou eteno indicativo de ligação dupla ente $\text{C} = \text{C}$, que se localiza no número de onda de 1158 cm^{-1} , indicando que não há presença de acroleína na amostra. Se houver a presença de tal substância a concentração é muito baixa, não sendo detectado pelo equipamento.

Segundo a ficha técnica da Acroleína (2001), a temperatura de ignição da acroleína é 234°C . No gaseificador esta molécula é totalmente degradada devido à temperatura de trabalho ser $750 - 900^\circ\text{C}$, não aparecendo neste experimento. Já em motor de combustão a temperatura de trabalho é menor, podendo ocorrer à formação da molécula.

4.2.2 Análise do Gás de Síntese em Cromatografia a Gás (CG)

Para entendimento do processo de análise do CG, na Figura 39, é demonstrado um Cromatograma, retirado da leitura do gás de síntese analisado. O Cromatograma é onde aparece cada onda (pico), sendo que sua área é proporcional à concentração de cada gás que aparece no Cromatograma.

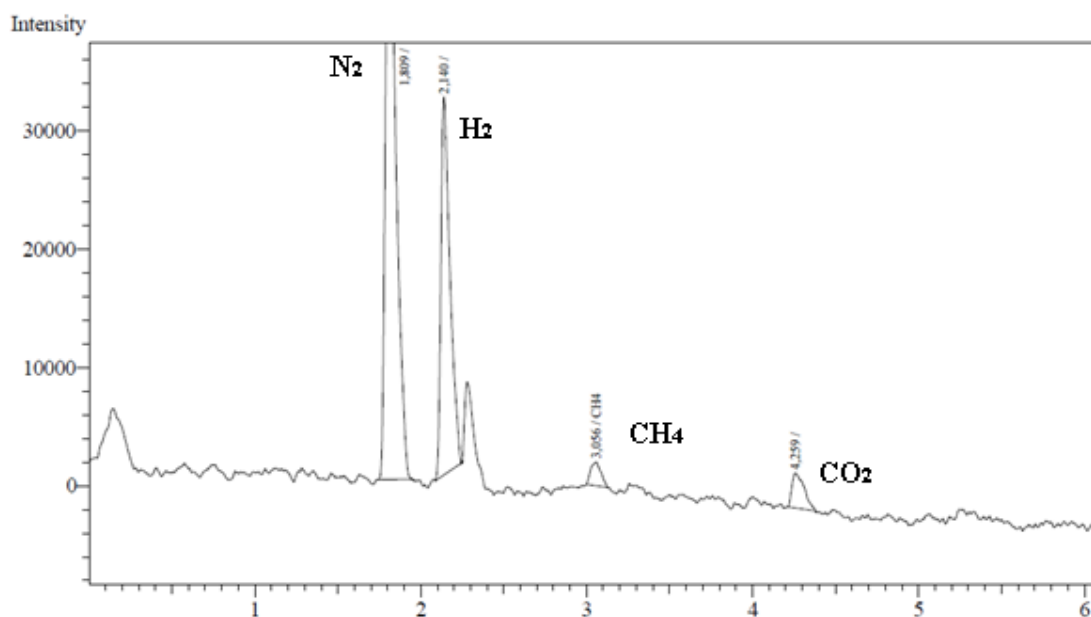


Figura 39 – Cromatograma extraído do CG.
Fonte: Autoria própria

Na Figura 38, foi possível identificar os gases N₂, H₂, CH₄ e CO₂, na mistura do gás de síntese, retirado de uma amostragem.

Na Tabela 07 e na Figura 40, estão demonstradas a composição e quantificação do gás de síntese em volume, após análise dos Cromatogramas extraídos do CG.

Tabela 07 – Composição e quantificação do Gás de Síntese

Glicerina	N ₂ %	H ₂ %	CO ₂ %	CH ₄ %
0%	63,20	9,89	16,98	9,93
2,5%	68,20	13,05	9,88	8,87
5%	61,83	12,99	18,22	6,96
7,5%	67,60	17,27	10,66	4,47
10%	56,43	26,05	12,47	5,06

Fonte: Autoria própria

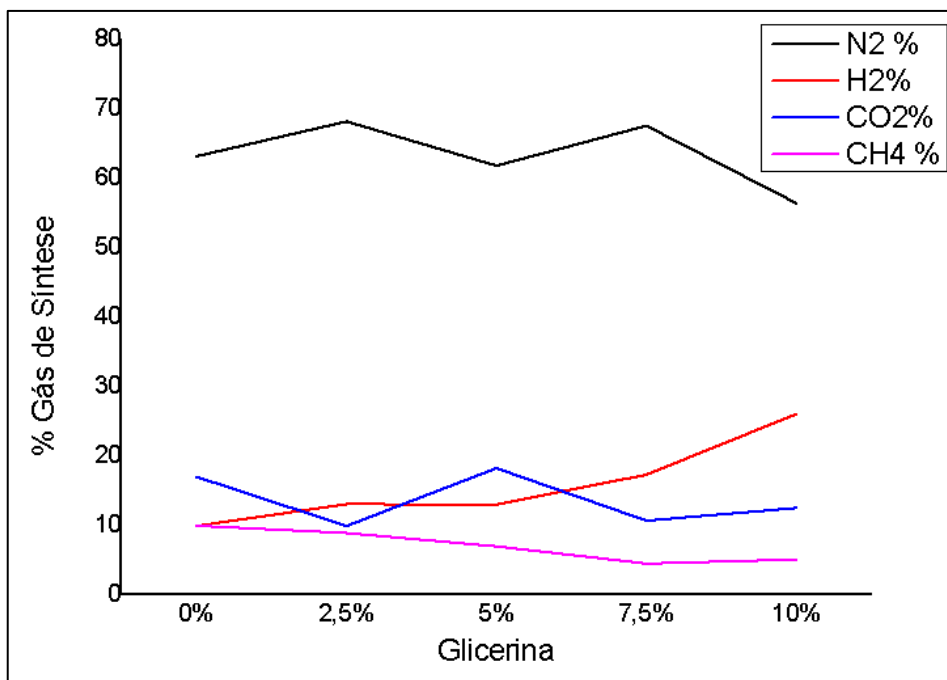


Figura 40 – Composição e quantificação do Gás de Síntese
Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado na Tabela 07 e na Figura 40, houve diferença significativa na composição de alguns gases com o aumento da concentração de glicerina nas amostras. As alterações mais significativas se deram principalmente para o H₂, aumentando a quantidade deste gás em torno de 160% quando colocado 10% de glicerina.

Por sua vez, o gás CH₄, com o aumento de glicerina, houve tendência de diminuir, com variação de 96% quando adicionado 10% de glicerina.

O CO₂, como esperado, não teve tendência de aumentar ou diminuir conforme a quantidade de glicerina, oscilando em torno de 35% no decorrer do experimento.

Observou-se que o valor enjetado de N₂ pouco se alterou no decorrer dos testes, permaneceu constante em todo o experimento tendo uma média de 63%, com pequena flutuação em torno de 10%, causado pela injeção manual e de difícil controle. O N₂ apareceu em grande quantidade, devido à injeção de ar atmosférico no gaseificador.

Diante dos resultados demonstrados pela Tabela 08 e Figura 40, esperava-se que o aumento do gás H₂ nas amostras se deu devido à redução do gás CH₄, este conseqüentemente diminuiu, mas também pela presença de H₂O (umidade) nos resíduos utilizados, deslocando o H para formação do H₂.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de gás de síntese a partir do aproveitamento dos resíduos e co-produtos da produção do biodiesel, a glicerina bruta e do resíduo de madeira de Pau – Marfim, demonstraram ser alternativas interessantes, sobretudo pelo grande volume de glicerina oriunda da produção de biodiesel, tanto no Brasil, como no mundo, podendo ser uma fonte abundante e barata de matéria-prima renovável nos próximos anos.

De acordo com a análise de infravermelho foram detectados os gases CO, CO₂, NH₃ e CH₄, porém, positivamente as moléculas que formam a acroleína não foram encontradas, sendo a mesma possivelmente degradada no processo de gaseificação.

Os valores do PCS para os tratamentos com a madeira triturada, demonstrou aumento em função da concentração de glicerina. Os valores de umidade e cinzas demonstraram uniformidade e coerente com a literatura.

De acordo com os dados observados com a análise Termogravimétrica e do Termograma, nas amostragens com glicerina, ocorreu evaporação na banda próxima a 250°C e 350°C. Sendo que a banda em 250°C pode ser associada à evaporação da glicerina. A banda em 350°C demonstrou que a glicerina utilizada era residual, pela detecção de temperatura característica da evaporação do óleo de soja. Conclui-se que a glicerina evaporada nessa faixa de temperatura, atuou como ignição, acelerando o processo de combustão da madeira, observada in situ nas análises de gaseificação.

Após verificar a análise de CG, observou-se a presença de CO₂, de CH₄, de N₂ e H₂, no gás de síntese e aumento expressivo de H₂ quando aumentado a quantidade de Glicerina nas amostragens. Conclui-se que o aumento de H₂ nas amostras está associado à redução do CH₄ e da umidade presente (H₂O), quebrando estas moléculas, passando o átomo de H para a formação da molécula do H₂.

Conclui-se que a glicerina tem efeito sobre a quantidade de H₂ produzido, tendo melhor eficiência em conversão com adição de 10% de glicerina.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; HARYANTO, A. **Hydrogen Production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts**, *Renewable Energy*, v.33, p. 1097-1100, 2009.
- ACD/3D Viewer Software Version. 11.0. Viewing 3D Structures and Calculating their Structural Parameters, 2016.
- ACROLEÍNA. Fichas Internacionais de Seguridad Química ICSC: 0090. Março 2001. Disponível em: www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/ns pn0090.pdf. Acesso em 10 de janeiro de 2017.
- ALVES, C. D. DA L. **Caracterização de um gaseificador do tipo downdraft**, 2010. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.
- ALI, O.M.; MAMAT, R.; ABDULLAH, N.R.; ABDULLAH, A.A. **Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel–diesel blended fuel**. *Renewable Energy*, v. 86, p. 59-67, 2016.
- ALIMUDDIN, Z.; ZAINAL, B.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M.; RAHMAN, A. **Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development : A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, p. 2852–2862, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: www.dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.026>. Acesso em 06 de maio de 2016.
- AMOORE, J.E.; HAUTALA, E. (1983). **Odor as na air to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution**. *Jornal of Aplied Toxicoloy*. v. 3, n.6, p. 272 – 290.
- ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). Atlas de Energia Elétrico do Brasil. 3ª edição, Brasília, 2011.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Relatório 2015, ano base 2014.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, Senário de matéria prima em diferentes regiões, 2016.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, Senário de matéria prima em diferentes regiões, 2017.
- ANTONELLI, J. Dissertação: **Utilização de madeira residual de pinus na adsorção de chumbo e posterior gaseificação e geração de energia elétrica**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), 2015.

ANDERSEN, F. M., & LARSEN, H. V. (2012). **Resources , Conservation and Recycling FRIDA: A model for the generation and handling of solid waste in Denmark.** “Resources, Conservation & Recycling”, 65, 47–56. doi:10.1016/j.resconrec.2012.04.004.

APOLINARIO, SANDRA MARIA. **Geração de eletricidade em comunidades isoladas na região amazônica com a utilização de gaseificadores de biomassa.** Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 185p.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDÈVOLB, V.; MATA-ALVAREZA, J. **Thermophilic codigestion of pig manure and crude glycerol: Process performance and digestate stability.** Journal of Biotechnology, v.166, n.3, p.97–104. 2013.

ATABANI, A, et al. **A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 16, p. 2070-2093. 2012.

ATADASHI, I., et al. **The effects of water on biodiesel production and refining Technologies: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 16, p. 3456-3470. 2012.

ATHANASOULIA, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. **Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production.** Renewable Energy, v.62, p.73-78. 2014.

BASTOS, M. et al. (2003). Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15K. Enthalpies of solutions in water at 288.15.298.15, and 308.15.15 K. Journal of Chemical Thermodynamics, v.20. p. 1353 – 1359.

BAUMLIN, S.; BROUST, F.; BAZER-BACHI, F.; BOURDEAUX, T.; HERBINET, O.; NDIAYE, F. T.; FERRER, M.; LÉDÉ, J. **Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis,** International Journal of Hydrogen Energy, v.31, p. 2179–2192, 2006.

BIODIESEL –BR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/>. Acesso em 20 de junho de 2016.

BOATENG C, LEE KT, MENSAH M (2013). **The prospects of electricity generation from municipal solid waste (MSW) in Ghana: A better waste management option.** Fuel Processing Technology 110: 94-102.

BOMAN, C.; NORDIN, A.; BOSTRO, D.; MARCUS, O. **Characterization of Inorganic Particulate Matter from Residential Combustion of Pelletized Biomass Fuels.** , v. 48, n. 1, p. 338–348, 2004.

BONI, L. A. B., **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da transesterificação de sebo bovino utilizado para a produção de biodiesel.** Universidade Luterana do Brasil. Canoas, 2008.

BORGES, M.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 16, p. 2839-2849. 2012.

BRASIL, ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA NO BRASIL. ANEL: Agência Nacional de Energia Elétrica. 3º Edição, 2008.

BRASIL. (2007). **Balço nacional da cana-deaçúcar e agroenergia.** Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

CARVALHO, P. E. R. “**Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**” / Paulo Ernani Ramalho Carvalho; Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Centro Nacional de Pesquisa de Florestas – Colombo: EMBRAPA – CNPF; Brasília: EMBRAPA – SPI, 1994. 640p. : il.color (35p. com 140 fot.).

CENBIO – CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Estado da arte da gaseificação.** São Paulo, 2002, 108p.

CIFERNO, J.P; MARANO,J.J. **Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production, U.S.** Department of Energy National Energy Laboratory, 2002.

CHAVES, L. I. **Microgeração de energia elétrica com gás de síntese de um gaseificador concorrente utilizando Mazilaurus Itaúba,** 2012. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

COELHO, J.C. Biomassa - Biocombustíveis - Bioenergia. Brasília, Ministério das Minas e Energia. 1982. 100p.

COHCE, M. K.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. **Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 10, p. 4970–4980, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: www.dx.doi.org. Acesso em 06 de junho de 2016.

CRONQUIST, A. 1981. Na integrated system of classification of flowering plants. Columbia University Press., New York.

DANDIKAS, V., HEUWINKEL, H., LICHTI, F., DREWES, J. E., & KOCH, K. (2014). **Bioresource Technology Correlation between biogas yield and chemical composition of energy crops.** Bioresource Technology, 174, 316–320. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.019.

EPA (2003). Toxicological Review of Acrolein. United States Environmental Protection Agency. V. 1, p. 1 – 106.

EPE — Empresa de Pesquisa Energética, 2014. National Energy Balance, 2014. (Available at: <https://ben.epe.gov.br/>).

EWING, GALEN W. **Métodos Instrumentais de Análise Química.** São Paulo, 2002. Editora Edgar Blücher.

FASSINOU, W. F. **Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels.** Energy. V. 35, p. 4949-4954. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, O. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1984. 613p.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; DÍEZ, M.A.; PIS, J.J; MENÉNDEZ, J.A. **Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.84, p. 145-150, 2010.

FERREIRA, M. O.:. **Purificacao da Glicerina Bruta Obtida a partir da Transesterificacao do óleo de Algodao.** Dissertacao de Mestrado. Universidade do Rio Grande do Norte, 2009.

FIORI, L.; VALBUSA, M.; CASTELLO, D. Bioresource Technology Supercritical water gasification of biomass for H₂ production : Process design. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 139–147, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech>. Acesso em 20 de junho de 2016.

FREITAS, Carlos; PENTEADO, Maurício. Biodiesel: Energia do Futuro. Letra Boreal, São Paulo, 1ª Edição, 2006. Páginas, 17-24.

GASNET – **Termoelétricas a gás natural de ciclo combinado, 2008.** Disponível em http://www.gasnet.com.br/gasnet_br/termelétricas/ciclo.asp. Acesso em Junho 2016.

GASPAR, R. M. B. L.; **Utilização de biodigestores em pequenas e médias propriedades rurais com ênfase na agregação de valor: estudo de caso na região de Toledo-PR.** 119p. Pós- Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GEROSA, T. M.; MATAI, P.H.L.S. **Análise das Tecnologias atualmente disponíveis para a obtenção de gás de síntese a partir do gás natural,** Rio Oil and Gas Conference, 2006.

GOOGLE MAPS 2015. Mapa de Cascavel: Disponível em <https://www.google.com.br/maps/place/Cascavel>. Acesso em 5 de setembro de 2015.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Ã. **Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources : A review.** , v. 12, p. 504–517, 2008.

GHANSHYAM, P.; SAURABH, P.; KUMAR, N. **Biofuel as green energy source: a review.** International Journal Engineering Technical Research, v. 2, p. 124-126, 2014.

GUEDES, C. L. B. et al. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

GOGLE EARTH, 2015. Ferramenta para localização da área em estudo.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S. D.; PORDESIMO, L. O.; ADHIKARI, S. **Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis**. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 5, p. 882–889, 2009. Disponível em: www.sciencedirect.com/science/article/pii. Acesso em 05 de maio de 2016.

HEIMBACH, N. D. S. **Níveis de glicerina semi-purificada na dieta de ovinos: comportamento ingestivo, digestibilidade in vivo e in vitro e produção cumulativa de gás**. Dissertação de metrado em Ciência Animal da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande-MS 2015.

HES, B.W. Valeu of crude glycerin for ruminat livestock, 2007. *Journal of University of Wyoming*. P. 1 – 7.

IEA, I. E. A. **Key World Energy STATISTICS**. 2014, 82 p.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), Perfil dos municípios. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/perfilmunic/2013/>. Acesso em 10 de junho de 2015.

IONASCHIRO, M. GIOLITO. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz editorial, 2004, 82 p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World energy 2011*, IEA, International Energy Agency; OECD, Paris, 2011.

JANKOWSKY, I.P.; CHIMELO, J.P.; CAVANCANTE, A. de A.; GALINA, I.C.M.; NAGAMURA, J.C.S. *Madeiras brasileiras*. Caxias do Sul: Spectrum, 1990. 172p.

KADIR SASA, YIN C-Y, SULAIMAN MR, CHEN X, EL-HARBAWI M (2013) **Incineration of municipal waste in Malaysia: Salient issues, policies and waste-to-energy initiatives**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24: 181-186.

KANNAN, G. R. **Effect of injection pressures and timings on the performance emission and combustion characteristics of a direct injection diesel engine using biodiesel-diesel-ethanol blend**. SAE Technical Papers, 2013.

KIRUBAKARAN, V., SIVARAMAKRISHNAN, V., NALINI, R., SEKAR, T., PREMALATHA, M., SUBRAMANIAN, P. **A review on gasification of biomass**. In: Elsevier Applied Science, Tamil Nadu, Índia, 2007.

KOLESÁROVÁ, N.; HUTNAN M.; BODIK, I.; SPALKOVA, V. **Utilization of Biodiesel by-products for biogas production**. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2011, doi: 10.1155/2011/126798.

KNOTHE N.; HE B. **Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research**. American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual Meeting, Porland, OR, 2006.

KRUSE, A.; GAWLIK, A. Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. **Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 2, p. 267–279, 2003. Disponível em: www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0202773. Acesso em 05 de maio de 2016.

LAKHOUIT, A., SCHIRMER, W. N., JOHNSON, T. R., CABANA, H., & CABRAL, A. R. (2012). **Chemosphere Evaluation of the efficiency of an experimental biocover to reduce BTEX emissions from landfill biogas**. *Chemosphere*, 97(2014), 98–101. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.120.

LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia**. Paraná: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009. 41p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola).

LASAPE, Laboratório de Síntese e Análise de Produtos Estratégicos, URFJ. **Síntese do biodiesel metílico por catálise heterogênea, 2014**. Disponível em: <http://www.lasape.iq.ufrj.br/biodiesel.html>. Acesso em: 20 de junho de 2016.

LEI Nº 13.033, DE 24 DE SETEMBRO DE 2014. Diário Oficial da União, Brasil. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final.

LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.

LOESER, M.; REDFERN, M. A. Overview of Biomass Conversion and Generation Technologies. **International universities power engineering conference**, v. 43, p. 1–4, 2008.

LOPES, E. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670- 673, 2004.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Plantarum, 1992. 352p.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. **Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption**, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 92–99.

MAPA — Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2014. Lifestock and Agricultural Plan 2013/2014 [Plano agrícola e pecuário 2013/2014] [in Portuguese]. Ministry of Agriculture, Government of Brazil, Brasilia.

MAZUBERT, A., POUX, M., AUBIN, J. **Intensified processes for FAME production from wastecooking oil: A technological review**. *Chemical Engineering Journal*, (2013), 233: 201–223.

MARÇON, R. O. **Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroenergia - Universidade Federal do Tocantins, Palmas-TO, 2010.

MARTÍN, M.A.; FERNÁNDEZ, R.; SERRANO, A.; SILES, J.A. **Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing**. *Waste Management*, v.33, n.7, p.1633-1639. 2013.

MARTINEZ, J. D. , LORA, E. E. S., ANDRADE, R. V., JAEN, R. L., “**Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor,**” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, pp. 3465-3482, 2011.

MCNEIL, J.; DAY, P.; SIROVSKI, F. **Glycerine from biodiesel: the perfect diesel fuel. Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, n. 3, p. 180-188, 2012.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. , v. 83, n. July 2001, p. 47–54, 2002.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Balanço Energético Nacional (BEN) 2004, Ano Base 2003”. Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Balanço Energético Nacional (BEN) 2008, Ano Base 2007”. Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil, 2004.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil: A Critical Review**. n. 4, p. 848–889, 2006.

MORAES JUNIOR LTR (2012) Recuperação energética de resíduos no médio Vale do Itajaí com foco na conversão de energia elétrica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica – FURB – Blumenau SC). 106p.

MORESCHI, J. *Propriedades Tecnológicas da Madeira*. 3º Edição. Fevereiro de 2010. Departamento de Engenharia e Tecnologia Floresta (UTFPR). Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/publicacoes/propriedadesdamadeira2010.pdf>. Acesso em 29/01/2017.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. *Química Nova*, São Paulo, v.32, n.3, p.639-648, 2009.

NBR 7190 - Projeto de Estruturas de Madeira, da ABNT (1997)

PANIGRAHI S.; CHAUDHARI, S. T.; BAKHSHI, N.N.; DALAI A. K. **Production of Synthesis Gas/High-Btu Gaseous Fuel from Pyrolysis of Biomass-Derived Oil**. *Energy & Fuels*, v.16, p. 1392-1397, 2002.

PENTEADO, E. D.; LAZARO, C. Z.; SAKAMOTO, I. K.; ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v.38, n.14, p.6137-6145.2013.

PEREIRA J. A. O.; PEREIRA, A. S.; LA ROVERE, E. L.; BARATA, M. M. L.; VILLAR, S. C.; PIRES, S. H. **Strategies to promote renewable energy in Brazil**, Science Direct, v.15, p.681-688, 2011.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. Chemical Engineers' Handbook, 7^a Ed, 2001.

PIETROGRANDE, P.; BEZZECHEI, M., Fuel Processing. In: BLOMEN, L.J.M.J.; MUGERWA, M.N. **Fuel Cell System**, New York: Plenum Press, 1993. 614p.

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Lei 11.097/05. Estabelece o percentual de mistura e normas técnicas de biodiesel.

QI, Z. **Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research**. , v. 48, p. 87–92, 2007.

QUAAK, P., KNOEF, H., STASSEN, H. World Bank Technical paper No. 422, Energy Series, Washington, D. C. World bank. 1999. Disponível em: www.wds.worldbank.org/servlet/WDSContentServer. Acesso: 20 de junho de 2016.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. **Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production**. International Journal of Hydrogen Energy , v.39, p.2481 - 2488. 2014.

REHL, T., & MULLER, J. (2011). **CO₂ abatement costs of greenhouse gas (GHG) mitigation by different biogas conversion pathways**. Journal of Environmental Management, 114(2013), 13–25. doi:10.1016/j.jenvman.2012.10.049.

RENEWABLES (Ed.), **Revista Renewables 2013**: Global status report, Paris, 2013.

RESENDE, R.S. **Utilização da Espectroscopia como Método de Análise de Materiais – Prospecção de Biodiesel**. Ji-Paraná, 2009, Monografia – Universidade Federal de Rondônia.

SALIM, R. A.; SHAFIEI, S. **Non-renewable energy consumption and CO₂ emissions in OECD countries: A comparative analysis**. Energy Police, v.66, p.547 – 556, 2014.

SANTIBANES, C.; VARNERO, M.T.; BUSTAMANTE, M. **Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review**. Chilean J. Agric. Res. , v.71, n.3, p.469 – 475. 2011.

SAXENA, R. C.; SEAL, D.; KUMAR, S.; GOYAL, H. B. **Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, n. 7, p. 1909–1927, 2008. Disponível em: www.sciencedirect.com/science/article/pii/. Acesso em 05 de maio de 2016.

SERRANO, A.; SILES, J.A.; CHICA, A.F.; MARTIN, M.A. **Improvement of mesophilic anaerobic co-digestion of agri- food waste by addition of glycerol.** Journal of Environmental Management , v.140, p.76 - 82. 2014.

SEVIMOGLU O, TANSEL B (2013) **Effect of persistente trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study.** Waste Management 33: 74 – 80.

SILVA, N. L., RIVERA, E. C., BATISTELLA, C. B., LIMA, D. R., MACIEL FILHO, R., WOLF-MACIEL M. R., **Biodiesel production from vegetable oils: operational strategies for large scale systems.** 18th ES/cAPE. Amsterdam: Elsevier, v. 25, p. 1101-1106, 2008.

SILVA, F. A. S. E.; AZEVEDO, C. A. V. **Principal Components Analysis in the Software Assisat-Statistical Attendance.** In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SHENG, C., AZEVEDO, J. L. T. **Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data.** Biomass and Bioenergy. V. 28, p. 499-507. 2005.

SPERANZA, L.G.; INGRAM, A.; LEEKE, G.A. **Assessment of algae biodiesel viability based on the area requirement in the European Union, United States and Brazil.** Renewable Energy, v. 78, p. 406-417, 2015.

SRIRANGAN, K.; AKAWI, L.; MOO-YOUNG, M.; CHOU, C. P. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. **Applied Energy**, v. 100, p. 172–186, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy>>. Acesso em 20 de junho de 2016.

TAPPI - **TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY.** Test methods. Atlanta: TAPPI Press, 1999.

THOMPSON, J.; HE,B. **Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks,** 2006. Applied Engineering in Agriculture, v.22, p. 261 – 265.

UUSITALO, V., SOUKKA, R., HORTTANAINEN, M., NISKANEN, A., HAVUKAINEN, J. (2013). **Economics and Greenhouse Gas Balance of Biogas Use Systems in the Finnish Transportation Sector.** Renewable Energy, 51, pp. 132–140.

VASWANI, S. **Development of models for calculating the life cycle inventory of methanol by liquid phase and conventional production process.** Department of civil engineering, North Caroline State University, United States: Raleigh, 2000.

YAAKOB, Z., et al. **Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. V.18, p. 184-193. 2013.

YANG, W.C. **Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems.** Ed. Marcel Dekker. New York, NW. 2003.

ZIRKLER, D., PETERS, A., & KAUPENJOHANN, M. (2014). **ScienceDirect Elemental composition of biogas residues : Variability and alteration during anaerobic digestion.** *Biomass and Bioenergy*, 67, 89–98. doi:10.1016/j.biombioe.2014.04.021.

ZHOU, J., CHEN, Q., ZHAO, H., CAO, X., MEI, Q., LUO, Z., CEN, K. **Biomass– oxygen gasification in a high-temperature entrained-flow gasifier.** *Biotechnology Advances*, n. 27, p. 606–611, 2009.

WANG, X.; CHEN, T.; GE, Y.; JIA, Y. **Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors.** *Journal of Hazardous Materials*, v.160, p. 554 - 558, 2008.