



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS E PRODUTOS

---

Ana Paula Gimenez Peres Fernandes

**DESENVOLVIMENTO DE MICRORREACTORES PARA PRODUÇÃO  
DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REAÇÃO DE  
PIRÓLISE DA GLICERINA APLICANDO O LASER DE CO<sub>2</sub>**

**Campinas – SP**

**Dezembro de 2014**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS E PRODUTOS

---

**DESENVOLVIMENTO DE MICRORREATORES PARA PRODUÇÃO  
DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REAÇÃO DE  
PIRÓLISE DA GLICERINA APLICANDO O LASER DE CO<sub>2</sub>**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Coorientadores: Dr. André Luiz Jardini Munhoz e Dra. Betânia Hoss Lunelli

**Campinas – SP**  
**Dezembro de 2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P415d Peres, Ana Paula Gimenez, 1985-  
Desenvolvimento de microrreatores para produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da reação de pirólise da glicerina aplicando laser de CO<sub>2</sub> / Ana Paula Gimenez Peres Fernandes. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Rubens Maciel Filho.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Laser de CO<sub>2</sub>. 2. Reatores químicos. 3. Glicerina. 4. Hidrogênio. 5. Gás de síntese. I. Filho Maciel, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Development microreactors for hydrogen and syngas production from glycerol pyrolysis by CO<sub>2</sub> laser

**Palavras-chave em inglês:**

CO<sub>2</sub> Laser

Reactor chemical

Glycerol

Hydrogen

Syngas

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Rubens Maciel Filho [Orientador]

Edgardo Olivares Gómez

Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende

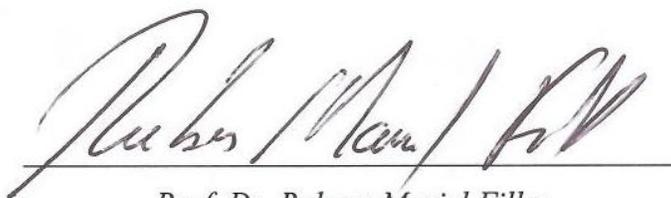
Otávio Cavalett

Melina Savioli Lopes

**Data de defesa:** 02-12-2014

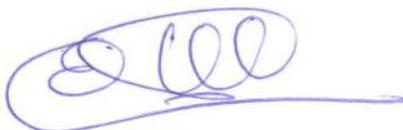
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Ana Paula Gimenez Peres Fernandes e aprovada em  
02 de Dezembro de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



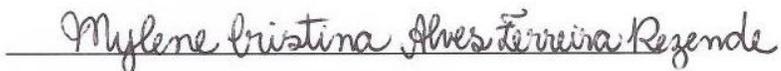
*Prof. Dr. Rubens Maciel Filho*

Orientador



*Dr. Edgardo Olivares Gómez*

CTBE – Membro Titular



*Dra. Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende*

CTBE - Membro Titular



*Dr. Otávio Cavalett*

CTBE - Membro Titular

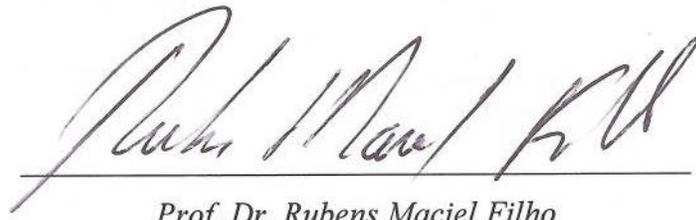


*Prof. Dra. Melina Savioli Lopes*

UNIFAL – Membro Titular



Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado defendida por Ana Paula Gimenez Peres Fernandes e orientada pelo Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



*Prof. Dr. Rubens Maciel Filho*



## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de concluir mais uma etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pela oportunidade de trabalharmos juntos, orientação, ensinamentos, conselhos, palavras de incentivo e amizade.

Aos Doutores André Munhoz Jardim e Betânia Hoss Luneli, pela coorientação, atenção e conhecimento transmitido durante o decorrer destes anos.

A minha família, em especial aos meus pais, irmãos, cunhadas e sobrinhos, por ser o meu alicerce e sempre estar ao meu lado me apoiando.

Ao meu marido Guilherme, pelo amor, companheirismo e compreensão, durante o tempo todo, sempre me apoiando nos momentos difíceis e alegres, nesses anos de trabalho.

Aos amigos e pesquisadores do LOPCA e LDPS, pelo carinho, momentos de risadas, lazer, entretenimentos e também das ocasiões pró-ativas de colaboração e preparação para a vinda de futuros pesquisadores.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela oportunidade e pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.



## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho ao meu marido, a minha família,  
aos amigos e a todas as pessoas que me incentivaram  
nessa importante conquista.*



## RESUMO

Dentre as rotas alternativas e novas fontes sustentáveis de energia, a biomassa vem se tornando uma opção com potencial para atender a crescente demanda por energia e combustíveis. Como exemplo de fonte renovável, podemos citar o biodiesel, uma das fontes de energia limpa e alternativa mais promissora, cuja produção mundial vem crescendo anualmente. Neste contexto, a geração de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina bruta tem sido considerada. O principal objetivo desta Tese foi projetar, fabricar e testar um microrreator para produção de hidrogênio a partir da pirólise da glicerina utilizando Laser de CO<sub>2</sub> como fonte de energia. Para o cumprimento deste objetivo, quatro etapas principais foram desenvolvidas. A primeira delas foi a realização de estudos fluidodinâmicos do microrreator para a escolha da geometria mais favorável à distribuição do fluxo entre os microcanais. Nesta etapa foi possível quantificar o fluxo do gás nos microcanais e escolher a geometria de acordo com o menor valor no desvio padrão relativo apresentado pela geometria do microrreator. Contudo, neste trabalho, o modelo de microrreator com microcanais internos apresentado não será aplicado, pois de acordo com o objetivo principal da Tese - produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina aplicando o laser de CO<sub>2</sub> - a radiação do laser deverá atingir diretamente a superfície da amostra (glicerina). Na segunda etapa, através da tecnologia de prototipagem rápida/impressão 3D foi fabricado o protótipo do microrreator e a partir desse protótipo foi fabricado o microrreator a partir do método convencional de usinagem. Na terceira etapa, os parâmetros do laser de CO<sub>2</sub>, tais como potência, velocidade de varredura e tempo de incidência foram avaliados, através de simulações computacionais. A partir da variável de resposta - geração de calor na amostra - foi possível identificar que a potência do laser de CO<sub>2</sub> é a variável com maior influência na geração de calor. Na etapa final, experimentos de pirólise da glicerina foram realizados no microrreator com laser de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram significantes conversões para a produção de hidrogênio e gás de síntese. A potência do laser de CO<sub>2</sub> foi a variável operacional mais importante. Uma conversão na faixa de 54 a 66 % foi obtida quando uma potência de 60 W foi aplicada.

**Palavras-chaves:** Glicerina, Hidrogênio, Gás de síntese, Microrreator, Laser de CO<sub>2</sub>, Fluidodinâmica computacional.



## ABSTRACT

Motivated to solve the problems caused by the use of non-renewable fuels, scientists around the world seek ways to develop renewable energy that can reduce these impacts in Earth's atmosphere. Among the alternative routes and new sustainable energy sources, biomass is becoming a potential with option to meet the growing demand for energy and fuel. As a renewable source of one example, biodiesel, one of the sources of clean energy and more promising alternative, whose world production is increasing annually. In this context, the generation of hydrogen and syngas from crude glycerol has been considered. Therefore, the objective of this thesis was to design, fabricate and test a microreactor for hydrogen production from glycerol pyrolysis using CO<sub>2</sub> laser as a source of energy. To achieve this objective, four main steps were developed. Firstly, studies of the fluid dynamic behavior of microreactor was conducted for choosing the most favorable geometry to flow distribution among microchannels. At this point it was possible to quantify the internal gas flow in the microchannels and to select the geometry with the lowest value in the relative standard deviation. However, in this thesis, the model of microreactor with internal microchannels presented will not be applied, because according to the main objective of the thesis - the production of hydrogen and synthesis gas from pyrolysis of the glycerol applying the CO<sub>2</sub> laser - laser radiation should directly reach the surface of the sample (glycerol). In the second step, by rapid prototyping technology/3D printing was made the microreactor of the prototype and from the prototype that was manufactured the microreactor from conventional machining method. In the third step, the CO<sub>2</sub> laser parameters such as power, sweep rate and incidence of time were evaluated through computer simulations. From the response variable - heat generation in the sample - we found that the power of the CO<sub>2</sub> laser is the variable with the greatest influence on the generation of heat. In the final step, glycerol pyrolysis experiments were performed in the microreactor with CO<sub>2</sub> laser. The results showed significant conversions for the production of hydrogen and synthesis gas. The power of the CO<sub>2</sub> laser is the most important operational variable. A conversion in the range 54-66% was obtained when an output of 60 W was applied.

**Keywords:** Glycerol, Hydrogen, Syngas, Microreactor, CO<sub>2</sub> Laser, Computational fluid dynamics



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	ix
DEDICATÓRIA.....	xi
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xv
SUMÁRIO.....	xvii
NOMENCLATURA.....	xxv
LISTA DE FIGURAS .....	xxv
LISTA DE TABELAS .....	xxix
CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Introdução e Justificativa.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Organização da Tese.....	4
1.4 Principais Contribuições deste Trabalho .....	7
CAPÍTULO 2 .....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
2.1 Fontes de matéria-prima .....	9
2.1.1 Biodiesel .....	9
2.1.2 Glicerina .....	14
2.2 Produtos desejados .....	17
2.2.1 Hidrogênio .....	17
2.2.2 Gás de Síntese (syngas) .....	18
2.3 Processos Térmicos para produção de Hidrogênio (H <sub>2</sub> ) e Gás de Síntese (Syngas) .....	20
2.3.1 Pirólise da glicerina .....	21
2.3.2 Gaseificação da glicerina.....	23
2.3.3 Reforma a Vapor da Glicerina.....	23
2.4 Microrreatores .....	26
2.5 Laser de CO <sub>2</sub> como Fonte de Radiação .....	31
2.5.1 Laser de gás – Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	34

CAPÍTULO 3 .....	39
3. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS ENVOLVIDOS NA REAÇÃO DE PIRÓLISE DA GLICERINA .....	39
3.1 Introdução.....	39
3.2 Método de Arrhenius .....	40
3.3 Método de Kissinger.....	41
3.4 Método Flynn-Ozawa-Wall (FWO) .....	42
3.5 Procedimento Experimental .....	42
3.6 Resultados e Discussão.....	43
3.7 Conclusões.....	49
CAPÍTULO 4 .....	51
4. ESTUDO E SIMULAÇÃO DOS MICROCANAIS COM DIVERSIFICAÇÃO DOS PROJETOS (DESIGN). .....	51
4.1 Introdução.....	51
4.2 Metodologia.....	53
4.3 Modelo CAD .....	56
4.4 Malha Numérica .....	56
4.5 Resultados e discussão .....	60
4.6 Conclusões.....	66
CAPÍTULO 5 .....	69
5. FABRICAÇÃO DO MICRORREATOR PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE POR RADIAÇÃO VIA LASER .....	69
5.1 Projeto do Microrreator .....	69
5.2.1 Prototipagem Rápida .....	73
5.3 Fabricação do Microrreator .....	77
5.4 Conclusões.....	78
CAPÍTULO 6 .....	79
6. ABORDAGEM COMPUTACIONAL PARA O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO: PIRÓLISE DA GLICERINA VIA LASER DE CO <sub>2</sub> .....	79
6.1 Introdução.....	79
6.2 Determinação da profundidade de absorção óptica da glicerina ( $\delta_l$ ).....	81

6.2.1	Preparação das amostras .....	82
6.2.2	Caracterização dos catalisadores .....	83
6.3	Abordagem Computacional .....	86
6.3.1.	Malha Numérica .....	87
6.3.2	Análise da transferência de calor .....	88
6.3.2.1	Distribuição de temperatura.....	941
6.3.2.2	Resultados.....	94
6.4	Conclusões.....	102
CAPÍTULO 7 .....		105
7. PRODUÇÃO DE H <sub>2</sub> E GÁS DE SÍNTESE USANDO MICRORREACTORES E LASER DE CO <sub>2</sub> .....		105
7.1	Introdução.....	106
7.2	Metodologia.....	106
7.2.1	Configuração do aparato experimental.....	107
7.2.2	Seleção das condições operacionais .....	111
7.2.3	Análise dos Produtos Gasosos e Líquidos .....	112
7.3	Resultados e Discussão.....	114
7.4	Conclusões.....	118
CAPÍTULO 8 .....		119
8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....		119
8.1	Conclusões.....	119
8.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		121
PUBLICAÇÕES:.....		131
Anexo 1: Simulação numérica, métodos numéricos e métodos de volumes finitos.....		133
Anexo 2: Método Analítico - CG .....		137
Anexo 3: Diagrama de Fases .....		143



## NOMENCLATURA

### **ABREVIATURAS**

ATR *Autothermal reforming*

ASTM *American Society for Testing Materials*

ANP Agência Nacional de Petróleo

BET *Brunauer–Emmett–Teller*

CAD *Computer Aided Design*

CFD *Computational Fluid Dynamics*

CG Cromatografia gasosa

CNC Comando numérico computadorizado

CNTP Condições normais de temperatura e pressão

DTG Termogravimetria Derivada

FID *Flame Ionization Detection*

FTIR Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FWO *Flyn-Ozawa-Wall*

LASER *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

MDF Método das Diferenças Finitas

MEF Método dos Elementos Finitos

MVF Método dos Volumes Finitos

TCD *Thermal conductive detector*

TGA Termogravimetria

WGS *Water gas shift*

TEM<sub>00</sub> Modo de estado fundamental de distribuição da energia feixe laser

### **NOTAÇÃO**

$c_{p,i}$  Calor específico

k Condutividade térmica

$Y_i$  Fração de massa do componente i  
Re Número de Reynolds  
A Área  
 $S_i$  Termo de geração de massa  
SE Termo de geração de energia  
 $D_{i,mix}$  Coeficiente de difusão molecular do componente i com relação a mistura  
 $R_j$  Taxa de reação do componente j  
u Velocidade  
h Entalpia termodinâmica  
 $\Delta HR$  Variação da entalpia da reação  
p Pressão  
M Massa molar  
T Temperatura  
R Constante universal dos gases  
t Tempo  
c Velocidade térmica média  
K Constante de Boltzman  
m Peso molecular  
L Dimensão característica da geometria  
D Diâmetro hidráulico do tubo  
 $E_a$  Energia de ativação  
k Constante cinética  
A Fator pré-exponencial  
 $dH/dt$  Gradiente de entalpia  
 $E_a$  Energia de ativação  
H Entalpia  
H/C Relação hidrogênio carbono  
x espessura da amostra análise infravermelho  
 $m_0$  Massa inicial  
m Massa atual  
 $m_f$  Massa final

n Ordem de reação.  
P Potência do laser  
Q calor  
q Calor gerado  
T<sub>m</sub> Temperatura máxima  
Tr Transmitância  
V<sub>gas</sub> volume de gás

### **LETRAS GREGAS**

$\rho$  Densidade  
 $\mu$  Viscosidade dinâmica  
 $\lambda$  Condutividade térmica do fluido / livre caminho médio  
 $\tau$  Tensor de forças relacionado com taxa de cisalhamento  
 $\delta$  Matriz identidade  
 $\nu_{ij}$  Coeficiente estequiométrico  
 $\alpha$  Grau de conversão  
 $\alpha_m$  Grau de conversão na temperatura máxima  
 $F(\alpha)$  Função conversiva  
 $\gamma$  Densidade específica  
 $\delta_l$  profundidade de absorção óptica ( $\mu\text{m}$ )  
 $d\alpha/dt$  Taxa de reação  
 $\Delta H$  Calor total da reação  
 $\Delta H_s$  Variação da entalpia das reações químicas  
 $\omega$  Diâmetro do feixe laser  
 $\beta$  Taxa de aquecimento



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Visão geral da Pesquisa.....	6
Figura 2.1. Reação de transesterificação, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R <sup>1</sup> a cadeia carbônica do álcool reagente. ....	10
Figura 2.2. Etapas da reação de transesterificação do óleo vegetal (triacilglicerol). ....	11
Figura 2.3. Produção anual nacional de biodiesel desde 2005 até 2013. (ANP, 2014).....	13
Figura 2.4. Matérias primas para produção de Biodiesel. (ANP, 2014).....	14
Figura 2.5. Mercado mundial da glicerina bruta (LIN, 2013). ....	16
Figura 2.6. Prioridades em relação ao tipo de produção de hidrogênio (GUERREIRO, 2006).....	18
Figura 2.7. Principais usos e aplicações do gás de síntese (adaptado de GEROSA e MATAI, 2006).....	20
Figura 2.8. Engenharia de microprocesso como tecnologia capacitadora.....	30
Figura 2.9. Diagrama esquemático de um Laser (BARBOSA, 2010).....	32
Figura 2.10. Esquema básico de operação de um Laser (JARDINI, 2001 e BARBOSA, 2010).....	33
Figura 3.1. Curva TG - perda de massa versus temperatura para amostra de glicerina pura (a) e glicerina bruta (b). ....	43
Figura 3.2. Curva da derivada versus temperatura para amostra de glicerina pura (a) e glicerina bruta (b). ....	44
Figura 3.3. Ajuste linear do método Kissinger e Arrhenius, respectivamente, para o cálculo dos parâmetros cinéticos para amostra de glicerina pura. ....	48
Figura 3.4 Ajuste linear do método Kissinger e Arrhenius, respectivamente, para o cálculo dos parâmetros cinéticos da amostra de glicerina bruta. ....	48
Figura 4.1. a) Microcanais na configuração paralelo com distribuidor e coletor na lateral da câmara de entrada e saída (design 01); b) Microcanais na configuração paralelo com distribuidor e coletor no centro da câmara de entrada e saída (design 02).....	55
Figura 4.2. a) Microcanais na configuração zig-zague com distribuidor e coletor na lateral da câmara de entrada e saída (design 03); b) Microcanais na configuração zig-zague com distribuidor e coletor no centro da câmara de entrada e saída (design 04).....	55

Figura 4.3. Malha numérica dos designs estudados. a) microcanais em paralelo e distribuidor na posição lateral da placa; b) microcanais em paralelo e distribuidor na posição central da placa.....	57
Figura 4.4. Malha Numérica dos designs estudados. a) microcanais em zig-zague e distribuidor na posição lateral da placa; b) microcanais em zig-zague e distribuidor na posição central da placa.....	58
Figura 4.5. Refinamento da malha numérica.....	59
Figura 4.6. Microestrutura interna do microrreator: (1) entrada; (2) entrada da câmara; (3) microcanais; (4) saída da câmara e (5) saída. Fonte: COMMENGE et al. (2002). .....	61
Figura 4.7. Fluxo de massa na entrada e nos microcanais em paralelo.....	62
Figura 4.8. Fluxo na entrada e nos microcanais em zig-zague.....	63
Figura 5.1. Modelo físico do microrreator estudado. ....	70
Figura 5.2. Reator laser cracking.....	71
Figura 5.3. Dimensões do microrreator geradas a partir do programa SolidWorks.....	72
Figura 5.4. Diagrama esquemático do processo 3DP da Z Corporation (adaptado de VOLPATO, 2007 e ZCORP, 2007). ....	75
Figura 5.5. Imagens do protótipo do microrreator fabricado a partir da prototipagem rápida e impressão tridimensional (3DP). ....	76
Figura 5.6. Imagens da tampa e da base do microrreator fabricado a partir da prototipagem rápida e impressão tridimensional (3DP). ....	76
Figura 5.7. a) Imagem do microrreator propriamente dito; b) Imagem da parte superior onde está localizada a entrada e saída dos gases e a lente.....	78
Figura 5.8. Imagem da base do microrreator e porta amostra. ....	78
Figura 6.2. Modelo físico elaborado.....	87
Figura 6.3. Malha Numérica da região estudada. ....	88
Figura 6.4. Vista em corte no plano YX da malha. ....	88
Figura 6.5. Representação do modelo físico (BARBOSA, 2010). ....	91
Figura 6.6. Breve esquema da incidência pulsada usando laser para um determinado volume de glicerina (ARIZA, 2012).....	92
Figura 6.7. Gráfico de temperatura (K) versus tempo em 5 velocidades de varredura (0,1 m/s; 0,2 m/s; 0,4 m/s; 0,7 m/s; 1,2 m/s). ....	94

Figura 6.8. Gráficos da temperatura versus o tempo para três pulsos em diferentes velocidades de varredura (0,1 m/s; 0,2 m/s; 0,4 m/s; 0,7 m/s; 1,2 m/s). .....	95
Figura 6.9. Perfis de temperatura no fluido para diferentes velocidades de varredura. ....	96
Figura 6.10. Efeitos principais e interações das variáveis na temperatura da amostra irradiada. ....	100
Figura 6.11. Curva de contorno para temperatura da amostra de glicerina em função da potência do laser (W) e tempo de incidência (t). ....	101
Figura 6.12. Superfície de resposta para temperatura da amostra de glicerina em função da potencia do laser (W) e tempo de incidência (t). ....	101
Figura 7.1. Esquema do equipamento – laser de CO <sub>2</sub> . ....	108
Figura 7.2. Microrreator tubular feito em aço inox. ....	109
Figura 7.3. Partes integrantes do microrreator proposto. ....	110
Figura 7.4. Aparato experimental disponível no laboratório (BIOFABRIS). ....	111
Figura 7.5. Porcentagem dos produtos gasosos (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , etano, etileno e propano). ....	116
Figura 7.6. Conversão da glicerina para diferentes potências do laser de CO <sub>2</sub> e diferentes massa de glicerina irradiada. ....	117
Figura I.1. A tarefa do método numérico (MALISKA, 2004). ....	134
Figura I.2. Diagrama de fases (líquido/vapor) para as substâncias - glicerina e acroleína	143



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina. ....	26
Tabela: 3.1 Temperatura máxima de degradação obtidas por TGA para as amostras de glicerina. ....	45
Tabela 3.2: Modelos cinéticos usados para determinação dos parâmetros cinéticos utilizando o método <i>FWO</i> . ....	46
Tabela 3.3: Valores de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e $R^2$ a partir do método de <i>FWO</i> para amostras de glicerina pura e bruta do biodiesel. ....	47
Tabela 3.4. Valores de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (k) e $R^2$ a partir do método de <i>Kissinger e Arrhenius</i> . ....	49
Tabela 4.1. Propriedades físicas e termofísicas da glicerina, aço inox e ar. ....	60
Tabela 4.2: Valores do desvio padrão relativos ( ) para os 4 modelos estudados. ....	65
Tabela 6.1. Medida de área superficial e volume de poros para cada amostra. ....	83
Tabela 6.2. Valores de transmitância, espessura e profundidade de absorção do laser de $CO_2$ nas amostras de glicerina e glicerina + catalisadores. ....	85
Tabela 6.3. Propriedades físicas dos materiais. ....	89
Tabela 6.4. Parâmetros operacionais. ....	91
Tabela 6.5. Velocidade de varredura e tempo de incidência do laser na amostra após 3 pulsos. ....	97
Tabela 6.6. Parâmetros operacionais - planejamento experimental. ....	98
Tabela 6.7. Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial estrela $2^2$ . ....	99
Tabela 6.8. Matriz de experimentos para o planejamento fatorial estrela $2^2$ e resposta. ....	99
Tabela 7.1. Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos. ....	113
Tabela 7.2. Condições experimentais para diferentes potências do laser de $CO_2$ e diferentes massas de glicerina. ....	115
Tabela 7.3. Conversão da glicerina. ....	117



# *CAPÍTULO 1*

## *Introdução e Objetivos*

### **1. INTRODUÇÃO**

#### **1.1 Introdução e Justificativa**

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de submeterem os países à instabilidade econômica, à deterioração do meio ambiente e às mudanças climáticas no planeta, possuem procedimentos de extração muito caros e complexos. , e em alguns casos com significativo impacto negativo no lençol freático. Embora não se prevê uma redução acentuada no atual modelo de consumo energético mundial, existe uma tendência e mesmo um esforço mundial no sentido de fazer uso de fontes renováveis para a produção de combustíveis líquidos e energia, especialmente, por aspectos relacionados com impactos ambientais, esgotamento continuado das reservas de petróleo e segurança energética. Estas preocupações têm aumentado e incentivado as pesquisas para o desenvolvimento das chamadas tecnologias limpas, tornando atrativa a busca de rotas alternativas para geração de energia e produção de combustíveis renováveis; e o estabelecimento de acordos internacionais para a redução das emissões dos gases de efeito estufa (BINELI, 2013).

Dentre as rotas alternativas e novas fontes sustentáveis de energia, a biomassa vem se tornando uma opção com potencial para atender a crescente demanda por energia e combustíveis. Devido as recentes preocupações sobre o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o uso da biomassa renovável vem se destacando, uma vez que o CO<sub>2</sub> liberado durante a combustão é convertido em matéria vegetal pela próxima geração de plantas, através da fotossíntese. Como exemplo de combustível renovável, podemos citar o biodiesel, uma das fontes de energia limpa e alternativa, cuja produção mundial vem crescendo anualmente (ANP, 2014).

Diante dessa produção, os elevados volumes de glicerina, coproduto proveniente da produção de biodiesel, vêm se tornando um gargalo na cadeia produtiva do biodiesel. Assim, criar novas alternativas para o uso da glicerina vem sendo um objetivo de interesse crescente (KNOTHE *et al.*, 2006), gerando uma demanda por novos processos, que permitam o aproveitamento desse produto.

A glicerina pode ser usada como matéria-prima para produção de hidrogênio para uso em células a combustível, gerando energia elétrica (BINELI, 2013), como também, para a produção de gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ), utilizado na síntese catalítica para a produção de combustíveis líquidos, como metanol, etanol e outros (CALAIS, 2011)

Neste contexto, a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina bruta tem sido considerada, pois o processo é capaz de resolver a redução da dependência do país de combustíveis fósseis (petróleo e gás natural).

O principal objetivo desta Tese foi projetar, fabricar e testar um microrreator para produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina utilizando Laser de  $CO_2$  como fonte de energia. Estudos de possíveis projetos fazendo uso de simulações são também objetivos deste trabalho.

Entre os diversos tipos de reatores existentes para produção de gás de síntese e hidrogênio a partir da glicerina, uma tecnologia que tem ganhado destaque na pesquisa mundial são os microrreatores. Estes dispositivos têm uma ampla faixa de aplicações e, por possuírem dimensões reduzidas com projeto adequado, apresentam elevadas taxas de transferência de calor e massa, e são capazes de produzir compostos com uma alta eficiência (HESSEL *et al.*, 2005; KOLB *et al.*, 2007; RENKEN e KIWI-MINSKER, 2010). Esta tecnologia tem criado oportunidades para o desenvolvimento de plantas químicas miniaturizadas com a integração de várias operações unitárias apresentando resultados superiores aos sistemas macroscópicos convencionais (EHRFELD *et al.*, 2000; JENSEN, 2001; DELSMAN *et al.*, 2004). Além disso, da mesma forma que os reatores convencionais, os microrreatores são bastante flexíveis quanto ao tipo de combustível utilizado, o que os tornam atraentes para diversas áreas de aplicação.

Diversas pesquisas focam na produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina utilizando métodos termoquímicos convencionais, tais como pirólise,

gaseificação, reforma a vapor e reforma a vapor catalítica em diferentes reatores (leito fixo ou fluidizado) (LIN, 2013). Já a utilização do laser de CO<sub>2</sub> no processo de pirólise da glicerina, aparece com um propósito inovador e o diferencial está na utilização da radiação do laser de CO<sub>2</sub>, como fonte de energia, para degradar a molécula de glicerina em produtos de interesse, utilizando um microrreator hermético com uma janela óptica que possibilita transmitir o feixe laser para dentro do microrreator e atingir a amostra.

Nesse sentido, a presente tese apresenta uma nova tecnologia para a produção rápida de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina, utilizando uma fonte de radiação coerente, a qual é parte integrante do equipamento proposto e configurado para realizar a pirólise rápida envolvida na referida Tese. O processo proposto se apresenta como uma possível alternativa para processar a glicerina bruta disponível no mercado, agregando valor à produção de biodiesel.

O uso do laser de CO<sub>2</sub> aparece com um propósito inovador, podendo atingir altas temperaturas (> 500 °C) em um curto espaço de tempo, acelerando assim o tempo da degradação térmica (pirólise) da glicerina.

Como benefícios deste procedimento, tem-se o baixo custo de investimento do laser de CO<sub>2</sub>, os baixos custos de operação do sistema laser em comparação com a utilização e regeneração de catalisadores na degradação catalítica, e, principalmente, a valorização do coproduto do biodiesel – glicerina.

## **1.2 Objetivos**

O trabalho de doutoramento foi realizado no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), Setor de Laser, Materiais e Nanoestruturas, da Faculdade de Engenharia Química, na UNICAMP, visando o desenvolvimento de processos e a fabricação de microrreatores para a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da reação de pirólise da glicerina, utilizando laser de CO<sub>2</sub> como fonte de energia. Neste contexto, os objetivos específicos deste projeto são:

- Estimativa das propriedades físico-químicas e termofísicas da glicerina (matéria-prima), bem como as metodologias utilizadas nas análises.
- Determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos na reação de pirólise da glicerina.
- Projeto do microrreator a partir de um estudo fluidodinâmico, e verificação espacial dos canais microfluídicos com diferentes *designs*.
- Utilização de sistema de Prototipagem Rápida na fabricação do protótipo do microrreator com o formato desejado.
- Identificação e avaliação do impacto de diferentes condições operacionais do laser (potência, velocidade de varredura, tempo de residência, modo de operação contínuo ou pulsado da fonte laser);
- Construção física do microrreator hermético para realização da pirólise da glicerina via laser de CO<sub>2</sub>.
- Experimentos utilizando microrreatores, equipados com laser de CO<sub>2</sub>, para produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da reação de pirólise da glicerina com e sem o uso de catalisador.
- Caracterização dos produtos formados utilizando cromatografia gasosa para identificação da porcentagem de hidrogênio e gás de síntese produzidos.

### **1.3 Organização da Tese**

O trabalho desenvolvido para esta tese de doutorado foi dividido em oito capítulos, cujos conteúdos são apresentados a seguir:

No Capítulo 1, foi feita a introdução sobre os assuntos abordados nesta Tese e foram apresentados os objetivos.

No Capítulo 2, os fundamentos sobre as fontes de matéria-prima; uso e aplicação dos produtos obtidos: hidrogênio (H<sub>2</sub>) e gás de síntese (*syngas*); processos térmicos

envolvidos na produção de  $H_2$  e *syngas*; microrreatores utilizados em processos termoquímicos e o uso do laser de  $CO_2$  como fonte de radiação para processos térmicos são apresentados.

No Capítulo 3, são abordados os conceitos utilizados na estimativa dos parâmetros cinéticos envolvidos na reação de degradação da glicerina via TGA (Termogravimetria).

No Capítulo 4, o conceito geral do microrreator é apresentado para a realização das simulações fluidodinâmicas, levando em conta diferentes dimensões nas seções de entrada e saída do gás e a melhor geometria será escolhida com base na uniformidade do fluxo sobre os microcanais.

No Capítulo 5, as especificações detalhadas em relação ao projeto (*design*) –, protótipo, fabricação e montagem do microrreator para produção de hidrogênio e gás de síntese, bem como, os métodos e equipamentos utilizados para o desenvolvimento, são descritas.

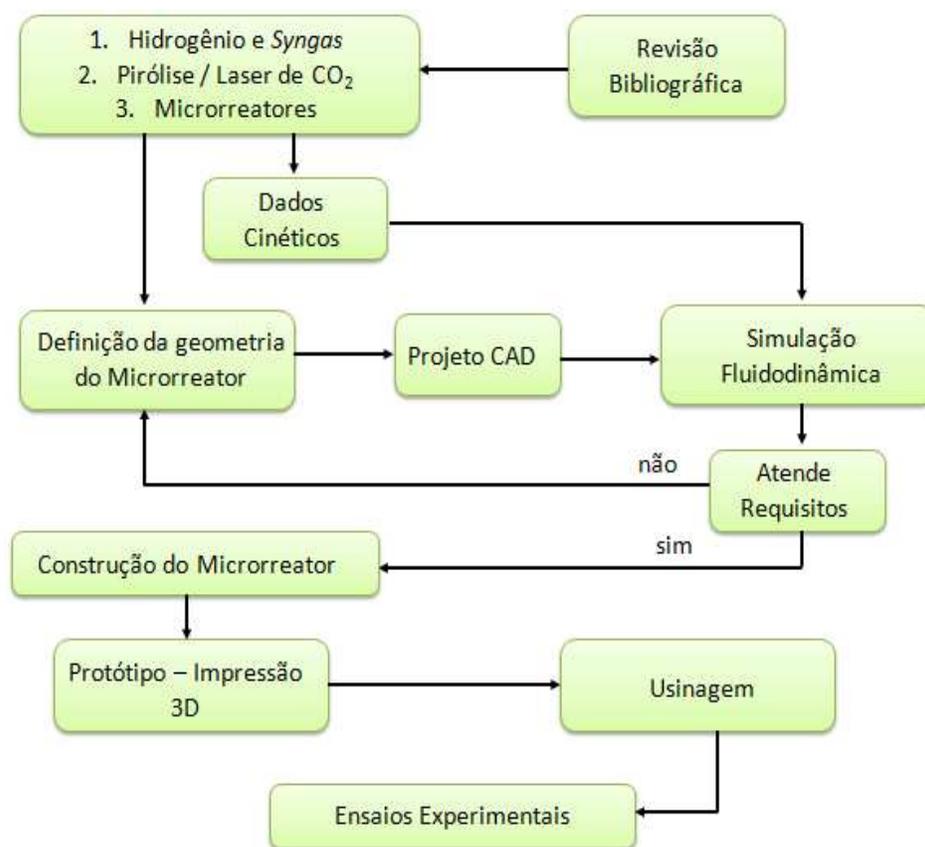
No Capítulo 6, é apresentado o estudo e a simulação da geração de calor na amostra irradiada pelo laser de  $CO_2$ . Também, é descrita a metodologia analítica utilizada para obter os dados necessários, os quais são de grande importância nas simulações computacionais, tais como, capacidade calorífica e condutividade térmica, e profundidade de absorção óptica, através das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), respectivamente.

No Capítulo 7, o procedimento experimental e os ensaios realizados no microrreator são descritos. A metodologia utilizada, a configuração geral do aparato experimental, os métodos de caracterização dos produtos formados, também são apresentados e discutidos.

No Capítulo 8, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

A Figura 1.1 apresenta uma visão geral da pesquisa desenvolvida na Tese. Onde no primeiro momento foi feita a revisão bibliográfica para se conhecer sobre os assuntos como; produção de hidrogênio e gás de síntese via processos termoquímicos, pirólise, utilizando Laser de  $CO_2$  em microrreatores. Os dados cinéticos foram encontrados a partir de diferentes métodos matemáticos (*Arrhenius*, *Flyn-Ozawa-Wall* e *Kissinger*), os dados

cinéticos são importantes para os estudos de conversão de produtos formados e são alimentados na simulação fluidodinâmica. As geometrias, para cada microrreator, estudadas na simulação fluidodinâmica foram desenhadas a partir do Software CAD. A partir da simulação fluidodinâmica foi possível prever se aquele modelo de geometria atendia ou não, caso não atendesse um novo desenho de geometria era desenvolvido e novas simulações eram realizadas. Definida a geometria, passou para etapa de construção do microrreator. Antes da fabricação do microrreator definitivo foi realizada a fabricação de um protótipo a partir da técnica de impressão 3D. O microrreator foi fabricado a partir da técnica de usinagem. No microrreator, foram realizados os experimentos de pirólise da glicerina utilizando como fonte de energia o Laser de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.1.** Visão geral da Pesquisa

#### **1.4 Principais Contribuições deste Trabalho**

- ✓ Estabelecimento da técnica de construção de microrreatores para reações em fase gasosa;
- ✓ Inovações em sistemas energéticos existentes, além de ser um avanço tecnológico significativo;
- ✓ O uso de microrreatores, com relação aos reatores convencionais, garante o controle da temperatura e pressão em toda a massa reagente, minimizando os riscos com pontos de aquecimento, aumentando assim a segurança e a portabilidade.
- ✓ As pesquisas na área são importantes e prioritárias para o desenvolvimento do país tanto em nível acadêmico quanto industrial.



## ***CAPÍTULO 2***

### ***Revisão Bibliográfica***

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre as fontes de matéria-prima: glicerina; uso e aplicação dos produtos obtidos: hidrogênio (H<sub>2</sub>) e gás de síntese (*syngas*); processos térmicos envolvidos na produção de H<sub>2</sub> e *syngas*; microrreatores utilizados em processos termoquímicos e o uso do laser de CO<sub>2</sub> como fonte de radiação para processos térmicos.

### **2.1 Fontes de matéria-prima**

#### **2.1.1 Biodiesel**

A preocupação com as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento, têm incentivado a utilização de insumos renováveis que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural (HUNSOM e SAILA, 2015). Estes combustíveis fósseis são responsáveis por considerável emissão de gases oriundos de sua combustão. Assim, se faz necessária a substituição gradativa dos combustíveis fósseis por outros renováveis. Dentre os combustíveis alternativos pesquisados e produzidos destaca-se o biodiesel, não somente no Brasil, como em todo o mundo (DERMIBAS, 2007 e LEUNG *et al.*, 2010).

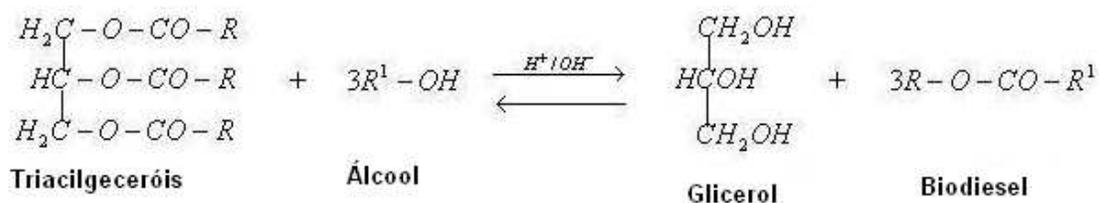
De acordo com *American Society for Testing Materials* (ASTM), biodiesel é definido como um combustível líquido sintético, originário de matéria-prima renovável e

constituído por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com alcoóis primários em meio ácido ou básico (ANP, 2014). Segundo BERGMANN *et al.*, 2013, pode ser definido como derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia

Segundo RINCÓN *et al.* (2014), o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é composto, principalmente, por triacilgliceróis (85 - 98 % em peso), ou seja, um triéster derivado do glicerol, formado pela combinação de três moléculas de ácidos graxos com uma de glicerol.

O processo mais utilizado atualmente na produção de biodiesel é a reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis primários em meio ácido ou básico (HUNSOM e SAILA, 2015). A glicerina está presente como coproduto da reação de transesterificação e precisa ser separada do biodiesel. A presença da glicerina no produto o torna mais denso e viscoso, e a sua eliminação gera um combustível composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, o chamado biodiesel (DERMIBAS, 2008).

A Figura 2.1 apresenta um esquema simples da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais.



**Figura 2.1.** Reação de transesterificação, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R<sup>1</sup> a cadeia carbônica do álcool reagente.

Porém, a reação de transesterificação não ocorre diretamente como mostra a Figura 2.1. Primeiramente, os triacilglicerídeos reagem com álcool para formar os diacilglicerídeos, os quais reagem novamente com o álcool para formar os

monoacilglicerídeos que, finalmente, reagem para formar o glicerol, como mostrado na Figura 2.2.

**Figura 2.2.** Etapas da reação de transesterificação do óleo vegetal (triacilglicerol).

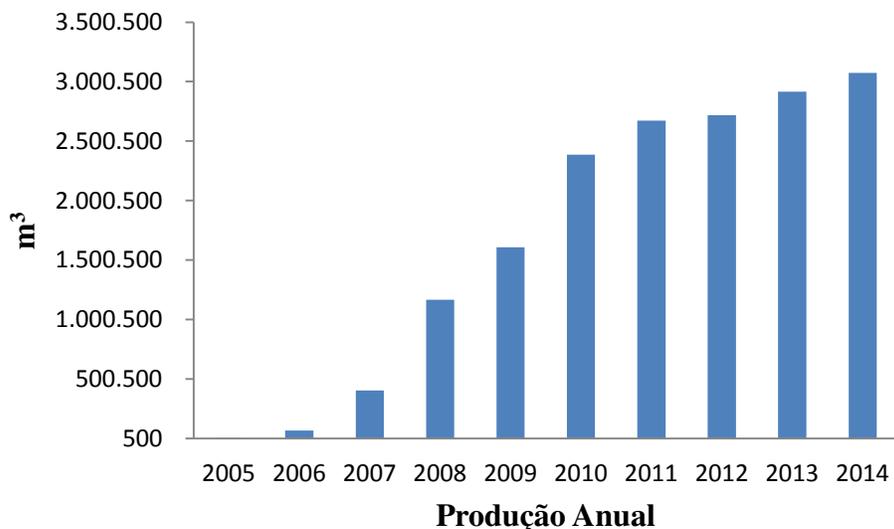
Neste contexto, o biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do uso da biomassa para produção combustíveis renováveis e uma potencial fonte de energia alternativa para substituir parcialmente a energia derivada de combustíveis fósseis, devido ao seu alto número de cetano, lubrificidade, ponto de fulgor e biodegradabilidade, além de sua baixa toxicidade. Além disso, o biodiesel é visto como um combustível muito mais seguro do que o diesel derivado do petróleo, devido a sua baixa emissão de compostos tóxicos, tais como dióxido de enxofre, hidrocarbonetos, partículas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e monóxido de carbono (HUNSOM e SAILA, 2015). O dióxido de carbono produzido na combustão do biodiesel é de origem biogênica, minimizando assim, o efeito do aquecimento global. Apesar de o biodiesel possuir algumas características físicas diferentes do óleo diesel, quando misturado em certas quantidades com este, a mistura resultante pode ser usada em motores de combustão a diesel convencionais sem problemas (NETO *et al.*, 2000).

O crescimento das preocupações ambientais, juntamente como o aumento das políticas de incentivo para o consumo de combustíveis renováveis, faz-se prever uma produção mundial de biodiesel acima de 50 bilhões de litros em 2020. Como resultado, o biodiesel tem um potencial mercado em ascensão que pode ser classificado de acordo com sua aplicação final, como por exemplo, para transporte, aplicações em construção, mineração, silvicultura e marinha (RINCÓN *et al.*, 2014).

No Brasil, de acordo com a Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, desde o ano de 2005 o biodiesel é obrigatoriamente adicionado ao diesel do petróleo. O percentual de biodiesel adicionado ao diesel foi de 2 %, chamado B2, no ano de 2005. Já em 2008 foram adicionados 3 % de biodiesel ao diesel, chamado B3 e a partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5 % em volume, conforme Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009. Com esse aumento na proporção de biodiesel no diesel, em 2010, o Brasil se tornou o segundo maior produtor mundial de biodiesel, com uma produção de 2,4 milhões de m<sup>3</sup>, ficando atrás apenas da Alemanha, a maior produtora de biodiesel do mundo em 2010 com uma produção de 2,8 milhões de m<sup>3</sup> (BERGMANN *et al.*, 2013).

Recentemente, com a Medida Provisória 647/2014 a proporção de biodiesel acrescentada ao diesel passou a ser de 6 % (B6) em julho de 2014 e de 7 % (B7) em novembro, aumentando assim, o porte do setor de biodiesel. Essa elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel poderá chegar ainda a 20 % até 2020. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2014).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, em torno de 18,5 milhões de m<sup>3</sup>. O gráfico apresentado da Figura 2.3 mostra a produção anual de biodiesel (em m<sup>3</sup>) desde o ano de 2005, ano que foi introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira. Desde 2005 até março de 2014, pode-se observar um aumento significativo na produção de biodiesel nacional (ANP, 2014).

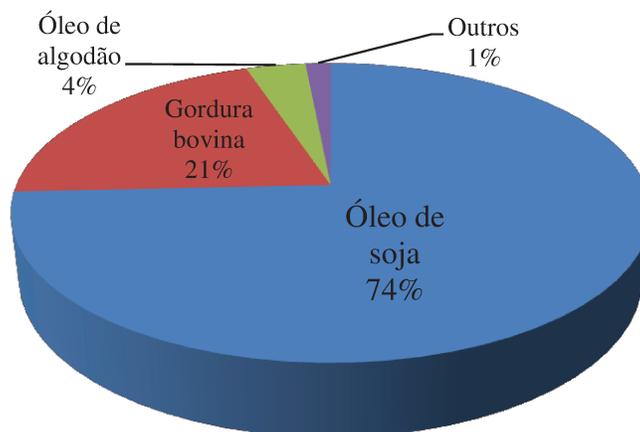


**Figura 2.3.** Produção anual nacional de biodiesel desde 2005 até 2013. (ANP, 2014)

Estas ações colocam o Brasil na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta e pode se constituir em uma excelente oportunidade de desenvolvimento científico e tecnológico, com óbvias consequências econômicas, sociais e ambientais, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (MOTA *et al.*, 2009).

O aumento na demanda de biodiesel poderá causar um excedente significativo na disponibilidade da glicerina, subproduto da produção do biodiesel. De fato, sabe-se que 10 % em peso de glicerina são geradas na produção de biodiesel (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

A matéria-prima mais usada para produzir biodiesel no Brasil é a soja, cuja produção corresponde a aproximadamente 74 % do biodiesel produzido, seguido do sebo bovino, como apresentado na Figura 2.4 (ANP, 2014).



**Figura 2.4.** Matérias primas para produção de Biodiesel. (ANP, 2014)

### 2.1.2 Glicerina

De acordo com MOTA *et al.* (2009), o glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triacilgliceróis, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio no processo de manufatura de sabões.

O glicerol é incolor, inodoro, de sabor doce, higroscópico, absorve água a partir do ar e ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triacilgliceróis, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio no processo de manufatura de sabões (PACHAURI e HE, 2006). O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95 % de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006).

Segundo LIN (2013) a glicerina é usualmente classificada como natural ou sintética. A glicerina natural ou bruta é um coproduto do processo de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais para produção de biodiesel. Já a glicerina sintética é derivada a partir da oxidação de cloração do propileno. A rota sintética para produção da

glicerina sintética faz uso do propeno, um derivado do petróleo. No Brasil já está sendo produzido o “propeno verde” a partir da glicerina bruta do biodiesel (MOTA *et al.*, 2009).

A glicerina bruta contém 80% de glicerol e contaminantes como, metanol, água, sais inorgânicos (resíduos de catalisadores), ácidos graxos livres, mono, di e triacilgliceróis, ésteres metílicos (LIN, 2013 e ZHOU *et. al.* 2008), e outras matérias orgânicos em quantidades diferentes, dependendo do processo de produção de biodiesel.

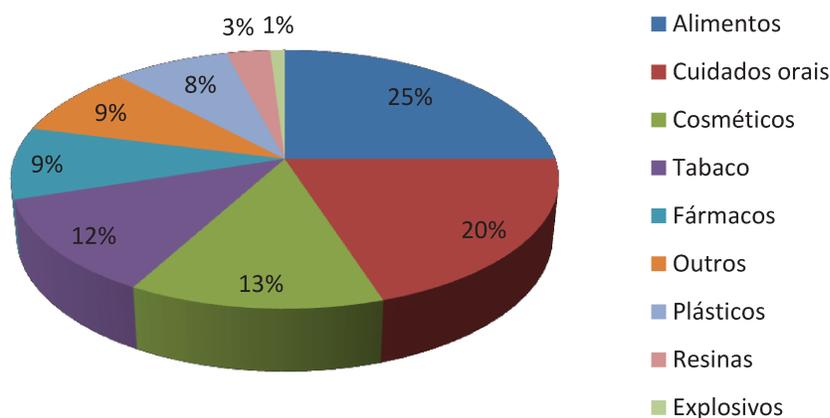
Sabe-se que aproximadamente 10 % em peso do óleo vegetal utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina, conseqüentemente, um aumento da produção de biodiesel irá ocasionar um aumento na produção da glicerina bruta, e conseqüentemente uma redução do preço da glicerina (DE LIMA, 2006). De acordo com LIN (2013) é esperada uma produção de glicerina bruta de aproximadamente 3 megatoneladas até o ano de 2020, enquanto que a quantidade de glicerina consumida em aplicações comerciais por ano é menor do que 70 Kton.

O acúmulo de glicerina bruna não só dificulta o desenvolvimento da indústria de biodiesel, mas também causa problemas ambientais e econômicos. Assim, é importante encontrar aplicações úteis e economicamente viáveis para a quantidade considerável de glicerina que estará disponível no mercado mundial, visando também viabilizar economicamente a produção de biodiesel.

A glicerina bruta, coproduto da produção de biodiesel, é uma matéria-prima potencial para produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO) mediante pirólise, gaseificação ou reforma a vapor catalítica (VALLIYAPPAN, 2004). Já que a aplicação direta deste coproduto não pode ser feita, ou seja a glicerina bruta não pode ser queimada diretamente em caldeiras, pois a combustão incompleta deste coproduto em altas temperaturas produz compostos tóxicos como a acroleína (LIN, 2013).

Para ADHIKARI *et al.* (2009) a glicerina é um produto muito versátil e desde 1945 mais de 1.500 aplicações diferentes para esse subproduto tem sido documentadas. Em termos de transformação química, a glicerina ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas (plásticos) (MOTA *et al.*, 2009). A distribuição do consumo da glicerina nos diferentes setores industriais brasileiros pode ser vista na Figura 2.5, onde nota-se que a

maior utilização é no setor de cosméticos, fármacos e alimentos. Nestas três últimas aplicações a glicerina precisa ser purificada.



**Figura 2.5.** Mercado mundial da glicerina bruta (LIN, 2013).

Com a elevação da proporção para 7% de biodiesel no diesel em 2014 (Medida Provisória 647/2014) espera-se que a produção de glicerina no Brasil atinja a marca de 2 milhões de m<sup>3</sup>. Uma solução para o excedente de glicerina seria o desenvolvimento de novos produtos a partir desse subproduto. Na literatura, encontra-se relatada a conversão de glicerina em uma larga variedade de produtos químicos, tais como, ácido glicérico, alcanos, acetaldeído, metanol, álcool alílico, acetona, etanol, ésteres de ácidos fórmicos, mistura de acetais, etileno glicol, lactato, propileno glicol, dentre outros (FERNÁNDEZ *et al.*, 2009). Ainda, uma detalhada revisão da utilização da glicerina pode ser encontrada no trabalho de PACHAURI e HE (2006).

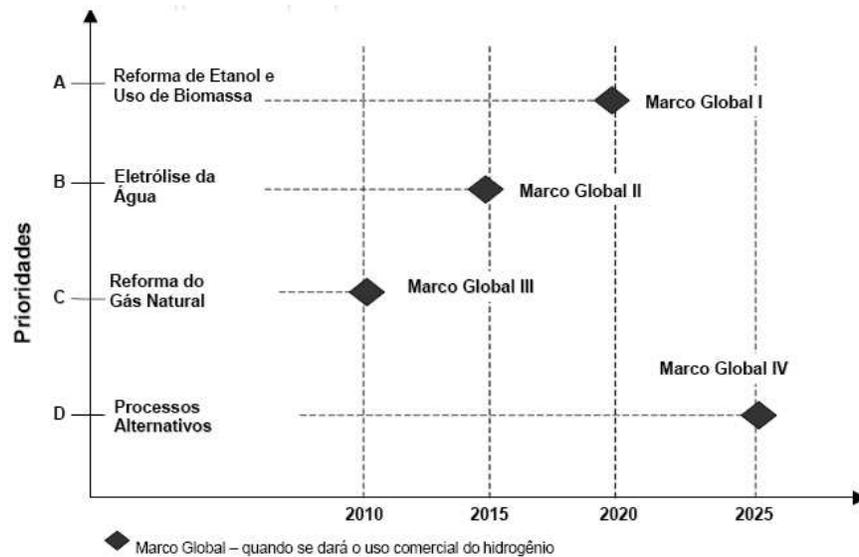
## **2.2 Produtos desejados**

### 2.2.1 Hidrogênio

É um gás incolor, inodoro e insípido, quando em estado natural, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTTP), sendo muito mais leve que o ar. Elemento mais abundante no universo, embora não existem reservas naturais deste componente. É considerado como um composto quimicamente ativo, ou seja, é muito raro encontrá-lo de forma isolado na natureza. Encontra-se sempre ligado a outros elementos químicos nas estruturas moleculares tais como água, hidrocarbonetos, materiais orgânicos, etc., desta forma, ele deve ser extraído destes compostos. Desta forma, ele não deve ser confundido como uma fonte de energia, mas ser considerado como um vetor energético, de maneira que a energia investida na sua produção possa ser recuperada na fase posterior (BINELI, 2013).

Segundo BINELI (2013), o conceito sobre hidrogênio “verde” ou renovável depende exclusivamente do processo pelo qual o mesmo foi obtido, da origem da fonte de energia utilizada para sua obtenção (fóssil ou renovável) e se o carbono emitido durante sua produção for capturado de alguma forma. Já o conceito sobre economia do hidrogênio refere-se ao uso deste combustível para transportar energia proveniente de recursos renováveis e a expectativa de substituir os combustíveis fósseis para a maioria dos usos.

A Figura 2.6, a produção de hidrogênio no Brasil encontra-se em desenvolvimento. Atualmente o hidrogênio é produzido a partir da reforma do gás natural. Processos que utilizam etanol e biomassa para produção de hidrogênio encontram-se em fase de estudos e desenvolvimentos, bem como os processos alternativos. Esses novos processos surgem para suprir a demanda por esse gás, devido aos avanços tecnológicos, como a célula a combustível. As células a combustível são consideradas como tendo o potencial de fornecer energia limpa para aplicações automotivas, como alternativas à gasolina ou diesel.



**Figura 2.6.** Prioridades em relação ao tipo de produção de hidrogênio (GUERREIRO, 2006).

O hidrogênio é amplamente utilizado em células a combustível, este método é, sem dúvida, um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para geração de energia elétrica. Entretanto, ainda devem ser definidas as fontes de hidrogênio, pois, apesar da sua abundância, este praticamente não existe disponível na forma molecular livre (ADHIKARI *et al.*, 2008; BYRD *et al.*, 2008; VALLYAPPAN *et al.*, 2008a; VALLYAPPAN *et al.*, 2008b; e FERNÁNDEZ *et al.*, 2009).

Neste contexto, a produção de hidrogênio a partir da glicerina bruta tem sido considerada, pois o processo é capaz de resolver a dependência do país de combustíveis fósseis como petróleo e gás natural.

### 2.2.2 Gás de Síntese (syngas)

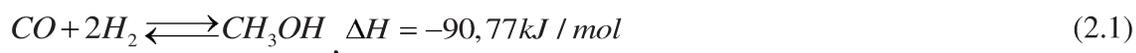
O gás de síntese é uma mistura composta por  $H_2$  e  $CO$ , cuja razão estequiométrica varia de acordo com o processo utilizado, e com a matéria da qual se origina o metano (GEROSA e MATAI, 2006).

Atualmente, o gás de síntese é produzido a partir de combustíveis fósseis, principalmente, carvão, gás natural e nafta. Sendo produzido em escala industrial, através da reforma catalítica do gás natural em presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, desde a década de 1980.

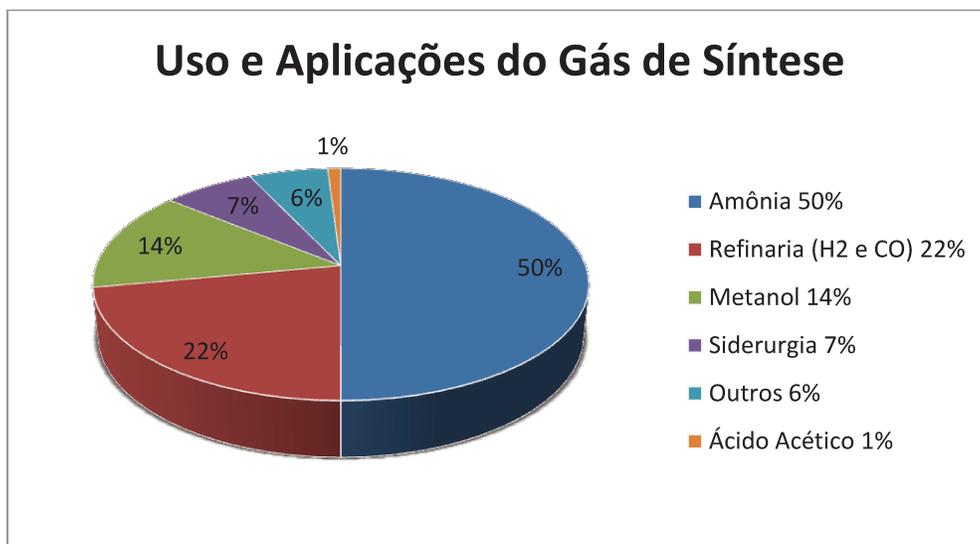
De acordo com LV *et al.* (2006), o gás de síntese ou *syngas*, atua como importante *building block* na produção de combustíveis e produtos químicos atualmente produzidos pela indústria petroquímica, através de diferentes rotas sintéticas (LIN, 2013 e GASIFICATION, 2009). A partir do gás de síntese podem ser obtidos combustíveis sintéticos, tais como hidrocarbonetos e amônia, via reação de Fisher-Tropsch (PACHAURI e HE, 2006) e metanol (LIN, 2013).

Normalmente, para a produção de amônia a partir do gás de síntese, utiliza-se o ar como reagente. O nitrogênio presente no ar atmosférico é um dos componentes da molécula de amônia. Neste caso, o ar atmosférico é passado por unidade de tratamento, a fim de que ocorra a separação do O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e dos gases inertes.

O metanol também pode ser obtido a partir do gás de síntese, porém na ausência de O<sub>2</sub>. GEROSA (2006) estudou a produção do metanol a partir do gás de síntese proveniente da fração metano do gás natural. O autor considerou em seu estudo a estequiometria ideal para produção de metanol a partir do gás igual a 2:1 (H<sub>2</sub>:CO) de acordo com a equação exotérmica 2.1.



O fator econômico do gás de síntese está fortemente relacionado com a disposição da matéria prima e interesses políticos dos países produtores. A análise do consumo de energia e dos impactos ambientais mostra que estes variam de acordo com o processo de produção escolhido. A Figura 2.7 mostra as principais aplicações do gás de síntese.



**Figura 2.7.** Principais usos e aplicações do gás de síntese (adaptado de GEROSA e MATAI, 2006).

A produção de gás de síntese a partir de recursos renováveis, como glicerina bruta a partir da produção do biodiesel, apresenta-se com grande potencial (SÁNCHEZ *et al.*, 2010; POMPEO *et al.*, 2010 e FERNÁNDEZ *et al.*, 2009).

### 2.3 Processos Térmicos para produção de Hidrogênio (H<sub>2</sub>) e Gás de Síntese (Syngas)

Recentemente a literatura tem reportado diversos processos térmicos para produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina e/ ou biomassa. Dentre eles pode-se destacar o processo de pirólise (VALLYAPPAN, 2008; FERNÁNDEZ *et al.*, 2009; DUFOUR *et al.*, 2009; AHMED *et al.*, 2010 e ARNI *et al.*, 2010), gaseificação (VALLYAPPAN, 2008; YOON *et al.*, 2010 e AHMED *et al.*, 2010), reforma a vapor com ou sem catalisador. (ADHIKARI *et al.*, 2009; POMPEO *et al.*, 2010; FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

### 2.3.1 Pirólise da glicerina

ARNI *et al.* (2010) definiu a pirólise como um processo térmico, no qual a biomassa é convertida em gás, líquido e sólido na ausência de oxigênio. O produto sólido é rico em carbono e cinzas, e possui diversas aplicações. O alcatrão (líquido) é constituído de hidrocarbonetos condensáveis do processo de pirólise, composto de uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos oxigenados e água, e pode ser usado como um substituto para o óleo combustível em muitas aplicações estáticas, como em caldeiras, e constitui uma importante fonte de substâncias químicas. O gás é a fração não condensável do processo de pirólise, que consiste principalmente de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular, e é usado como gás combustível.

Segundo SONNTAG (1979), a pirólise consiste na conversão termoquímica de uma substância orgânica em outra por meio de aquecimento, com ou sem catalisador. Os principais produtos da pirólise são água, gases permanentes (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sup>2+</sup>), compostos aromáticos (benzeno, fenol dentre outros derivados) e *charcoal* rico em carbono. O rendimento e a composição dos produtos da pirólise dependem da taxa de aquecimento e tamanho das partículas do leito, tempo de residência dos gases e vapores, temperatura e pressão do reator (DUFOUR *et al.*, 2009).

A composição da matéria-prima e as condições de operações do processo de pirólise são os dois fatores mais importantes, pois afetam a viabilidade econômica do processo (LEE *et al.*, 2010).

Conforme relatou ZHOU *et al.* (2008), os produtos formados a partir do processo de pirólise dependem da temperatura de processo. De acordo com autor, quando a pirólise ocorre em temperaturas na faixa 400 a 600 °C são formados produtos líquidos. Já os produtos gasosos são formados, na pirólise, a partir de temperaturas de 750 °C.

O processo de pirólise da glicerina sem o uso de catalisador é um método simples e barato para conversão energética em produtos de alto valor agregado. Os produtos iniciais da decomposição são CO, acetaldeído e acroleína. O acetaldeído e a acroleína se decompõem para produzir, principalmente, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> (DOU *et al.*, 2009). A reação global teórica para representar a pirólise da glicerina está apresentada pela equação 2.2.

(2.2)

De acordo com LIN, 2013 a pirólise da glicerina é uma reação altamente endotérmica e devido ao alto teor de oxigênio podem aparecer níveis elevados de impurezas e complexos intermediários trazendo dificuldades para o entendimento das características do processo de pirólise. Os intermediários são formados a partir das reações paralelas de desidratação e desidrogenação. A reação de desidratação produz hidroxacetona e hidroxipropanal (Equação 2.3), que são os precursores para produção de acroleína (Equação 2.4). Já a reação de desidrogenação produz gliceraldeídos e hidroxacetona (Equação 2.5).

(2.3)

(2.4)

(2.5)

Essas espécies podem ser transformadas em vários intermediários, como acetaldeído e então, decomposto em hidrogênio e gás de síntese em altas temperaturas.

A pirólise da glicerina pode ser realizada de duas formas, com gás ou sem gás de arraste (nitrogênio). A literatura ressalta que é muito difícil a realização desse processo sem a utilização de gás de arraste (N<sub>2</sub>); isso porque ocorre a formação de fuligem na entrada da alimentação. A presença do gás de arraste proporciona uma distribuição uniforme do reagente no leito do reator (CHAUDHARI e BHAKSHI, 2002).

### 2.3.2 Gaseificação da glicerina

A gaseificação é um processo relacionado com a pirólise. Diferentemente da pirólise, a gaseificação ocorre na presença de oxigênio na forma de ar, oxigênio puro ou vapor, e não é necessária a utilização de gás de arraste.

O processo de gaseificação pode ser definido como a conversão termoquímica do material orgânico em uma mistura gasosa combustível, na presença de um agente oxidante em condições subestequiométricas, pois utiliza uma quantidade de ar menor que a necessária estequiometricamente. O produto gasoso obtido é constituído de hidrogênio ( $H_2$ ), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), que constituem o gás de síntese (VASWANI, 2000). Diferentemente da pirólise, a gaseificação ocorre na presença de oxigênio na forma de ar, oxigênio puro ou vapor, e não é necessária a utilização de gás de arraste.

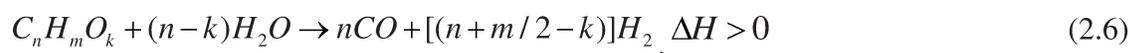
De acordo com BAUMLIN *et al.* (2006), a gaseificação usual corresponde a uma transformação térmica de biomassa em atmosfera reativa (ar,  $O_2$ , vapor). O objetivo é produzir uma fração máxima de produtos gasosos (principalmente CO e  $H_2$ ).

WALDHEIM (2005) estabelece dois conjuntos de reações. O primeiro conjunto de reações ou reações primária em fase gás-sólido-líquido, se desenvolvem na primeira etapa do processo, a temperaturas moderadas, próximas de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , e pode ser considerado como um processo de decomposição térmica do material ou pirólise rápida, gerando gases, alcatrão e vapores e resíduo sólido ou *biochar* (carbono + cinzas). O segundo conjunto de reações, consecutivas, ou reações secundárias em fase homogênea e heterogênea, correspondem a gaseificação do carbono puro a reações de formação de CO, gás-água da conversão do carbono com água para formação de CO e  $H_2$ , da reforma do metano com vapor de água para formar mais CO e  $H_2$  e a reação de *water-gas-shift* da conversão do CO com vapor de água para formar mais CO e  $H_2$ .

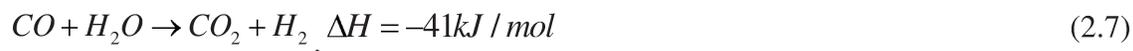
### 2.3.3 Reforma a Vapor da Glicerina

O processo de reforma a vapor é realizado em temperaturas mais baixas (150 a 700 °C), na presença de catalisadores, sendo esses divididos em dois grupos: metais não preciosos (Ni) e metais preciosos do Grupo VIII (Platina - Pt ou Ródio - Rh). A maior parte dos trabalhos usa Níquel (Ni) suportado em Alumina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) (HOLLADAY *et al.*, 2009). A natureza dos componentes metálicos tem uma influência marcante sobre o desempenho, bem como na distribuição dos produtos gasosos. Na reforma a vapor é importante controlar a formação de coque, a fim de evitar a desativação do catalisador.

A reforma a vapor de compostos orgânicos, como a glicerina, é um dos processos mais utilizados para produção de hidrogênio. Neste processo, o substrato reage com vapor em presença de um catalisador para produzir hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono (ADHIKARI *et al.*, 2009). Os catalisadores são, principalmente, utilizados no aumento da taxa de reação e seletividade do hidrogênio. A reação utilizando compostos orgânicos oxigenados, como glicerina, ocorre de acordo com a equação 2.6 e é altamente endotérmica (ADHIKARI *et al.*, 2009 e CZERNIK *et al.*, 2002):



O processo de reforma envolve, principalmente, a quebra dos hidrocarbonetos na presença de água (Equação 2.6) e a reação de água com o monóxido de carbono formado. Esta reação é conhecida como reação de *water-gas shift*, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio, conforme a equação 2.7 (LIN, 2013; ADHIKARI *et al.*, 2009 e DAVDA *et al.*, 2003).



ADHIKARI *et al.* (2007) realizaram análises termodinâmicas da reforma a vapor da glicerina para produção de hidrogênio. Neste estudo, as melhores condições encontradas para produzir hidrogênio foram: temperatura menor que 627 °C, pressão atmosférica e



IRIONDO *et al.* (2008) realizaram a reforma de fase aquosa da glicerina com catalisadores a base de Níquel suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizando diversos promotores, tais como Ce, Mg, Zr e La. O catalisador (Ni) sofreu forte desativação, a razão foi a transformação do estado metálico para o estado oxidado. A maior conversão da glicerina (37 %) foi obtida utilizando o Lantânio (La) como promotor.

A Tabela 2.1 apresenta os processos descritos na literatura para produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina pura ou bruta da produção do biodiesel. A partir da Tabela 2.1 é possível perceber que existem poucos estudos sobre a pirólise da glicerina, sendo a reforma a vapor o processo mais estudado e utilizado nos últimos anos.

**Tabela 2.1:** Produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina.

Reação	Reator	Temperatura	Pressão	Catalisador	Autores
Pirólise	Micro-ondas	400 a 900 °C	--	Carvão ativado	FERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2009
Pirólise	Leito fixo (tubular)	650 a 800 °C	Pressão atm	--	VALLYAPPAN <i>et al.</i> , 2008
Gaseificação	Leito fixo (tubular)	800 °C	--	Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	VALLYAPPAN <i>et al.</i> , 2008
Gaseificação	Leito fixo	600 °C e 700 °C	--	--	CHAUDHARI e BAKHSHI, 2002
Reforma a vapor	Leito fixo	150 a 400 °C	Pressão atm.	Pt	POMPEO <i>et al.</i> , 2010
Reforma a vapor	Leito fixo (tubular)	600 a 700 °C	Pressão atm.	Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2010
Reforma a vapor	Leito fixo	450 a 600 °C	Pressão atm.	Ni	BUFFONI <i>et al.</i> , 2009
Reforma a vapor	Leito fixo (tubular)	550 a 650 °C	--	Ni/MgO, CeO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub>	ADHIKARI <i>et al.</i> , 2008
Reforma a vapor (água supercrítica)	Leito fixo (tubular)	700 a 850 °C	241 bar	Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	BYRD <i>et al.</i> , 2008

## 2.4 Microrreatores

Recentemente, a aplicação de microrreatores em processos químicos e a produção de equipamentos miniaturizados tornaram-se um novo ramo da engenharia das reações

químicas. Este desenvolvimento foca a intensificação do processo e a segurança (KOLB e HESSEL, 2004; WANG *et al.*, 2008).

A miniaturização de componentes e de sistemas é, claramente, uma tendência global dos setores tecnológicos mais avançados (RENKEN E KIWI-MINSKER, 2010) Nas duas últimas décadas, têm vindo a surgir necessidades cada vez maiores de micro-dispositivos e de microestruturas. Quando o assunto é micro-dispositivos ou microrreatores aplicados em processos químicos a primeira impressão é a de algo muito pequeno e com uma capacidade de produção proporcional ao seu tamanho. De fato, essa produção depende das dimensões do reator, no entanto, vale ressaltar que existem técnicas para que essas unidades sejam expandidas para aumentar a capacidade de produção e atender uma maior demanda. Além disso, o termo micro leva a entender que o reator é um objeto muito pequeno, por isso é importante que este termo seja esclarecido a fim de se utilizar o mais adequado (BINELI, 2013).

De acordo com BINELI (2013) a definição para os termos microrreator e reator microestruturado dependem das dimensões. Microrreatores são definidos como sistemas de reação miniaturizados fabricados por meio de técnicas de microtecnologia e/ou engenharia de precisão.

É importante enfatizar que o termo microrreator não descreve implicitamente um sistema de reação miniaturizado completamente. Sua função é fornecer uma classe de regime de fluxo peculiar que garante um aumento forte na transferência de massa e calor, assim, tem-se microrreatores com tamanho oscilando desde a dimensão de um cartão de crédito até o tamanho de uma caixa de sapatos (HERNÁNDEZ, 2010).

Quando as dimensões dos dispositivos microestruturados são muito pequenas, a abreviação microdispositivo pode ser utilizada. No entanto, quando tais dispositivos são equipados com milhares de canais individuais e atingem tamanhos razoáveis o termo microdispositivo fica confuso e então dá-se preferência ao termo dispositivo microestruturado (BINELI, 2013). Já CAI *et al.* (2010) referem-se a este tipo de sistema como reator de microcanais.

De acordo com CAI *et al.* (2010), além de ser compacto, os microrreatores quando comparados aos equipamentos convencionais possuem vantagens como, rápida

transferência de massa e calor, devida a alta razão superfície de contato/volume, boa estabilidade estrutural e térmica. As reações que são limitadas pela transferência de calor ou massa em reatores convencionais podem ser aumentadas pela melhora da reação no microrreator, permitindo o controle preciso nas condições de processo garantindo alto rendimento do produto. Além disso, a não uniformidade na temperatura ou concentração podem ser evitada no microrreator, o que melhora a seletividade e o rendimento (RENKEN e KIWI-MINSKER, 2010; HESSEL *et al.*, 2005).

Segundo CAI *et al.*, (2010), o fato dos microrreatores terem os canais com dimensões tão reduzidas, faz com que o regime de fluxo seja laminar com baixa queda de pressão e quando comparados com os reatores de leito fixo convencionais não apresentam as mesmas limitações de transferência de calor e massa. O curto tempo de difusão radial leva a uma estreita distribuição do tempo de residência dos produtos e isto permite otimizar o tempo de contato dos reagentes evitando a formação de subprodutos indesejados.

A tecnologia de microrreatores tem ganhado especial atenção nas atuais pesquisas mundiais podendo ser aplicada em diferentes áreas como: (1) produção de energia; (2) elaboração de lubrificantes de maior qualidade a base de petróleo; (3) captura, controle e utilização de gases de efeito estufa, como CO<sub>2</sub>; (4) conversão de gás natural ou gás de síntese em combustíveis e produtos químicos; (5) minimização de impactos ambientais; (6) transformação da biomassa em compostos líquidos; (7) gaseificação da biomassa para produção de gás de síntese ou hidrogênio; (8) geração de energia utilizando tecnologias de células combustíveis. Além disso, de forma geral o surgimento desta tecnologia tem favorecido o desenvolvimento de novos catalisadores e processos químicos (DOKU *et al.*, 2005; MILLS *et al.*, 2007 citado por BINELLI, 2013).

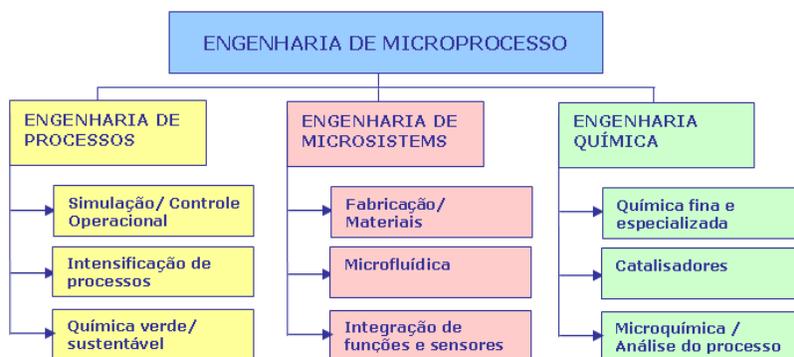
O pequeno tamanho dos microrreatores assim como, a possibilidade de ter múltiplas repetições de unidades básicas destes aparelhos microestruturados, são aspectos característicos que oferecem vantagens fundamentais a esses dispositivos. Podem ser usados em reações perigosas, fortemente exotérmicas em que podem ocorrer pontos quentes, e em análises químicas portáteis. Os microrreatores podem ser combinados em paralelo para produzir quantidades maiores de produto. No entanto, como a reação ocorre em dispositivos fechados, o perigo de um reagente ou produto se libertar está limitado.

Como a razão área de contato/volume é alta, o calor de reação se dissipa rapidamente e os pontos quentes podem ser evitados ou minimizados. As altas taxas de transferência de calor permitem um eficiente controle da temperatura, permitindo a condução isotérmica de reações fortemente exotérmicas (CAI *et al.*, 2010). Por outro lado, o fato de terem os canais com dimensões tão reduzidas faz com que o regime de fluxo seja laminar com baixa queda de pressão e quando comparados com os reatores de leito fixo convencionais não apresentam as mesmas limitações de transferência de calor e massa (CAI *et al.*, 2010).

Não se tem uma classificação específica para os microrreatores, como os reatores convencionais que são usualmente classificados segundo seu modo de operação em reatores contínuos, em batelada e *plug flow*. Os microrreatores podem operar em contínuo ou batelada, não obstante, a maioria deles opera em contínuo; este é um dos benefícios potenciais destes microaparelhos, já que a substituição de reatores em batelada por um processo contínuo em um microrreator pode, devido ao rápido transporte nas delgadas superfícies de fluxo, resultar em uma notável diminuição dos tempos de contato; poderiam se classificar também segundo sua aplicação em análises, seja como ferramentas analíticas para adquirir informação ou ferramentas sintéticas fornecendo quantidades milimétricas de produtos, ou seja, como sistemas de reação EHRFELD *et al.*, 2000).

Os microrreatores podem ser aplicados a uma grande variedade de processos sejam como micro-misturadores, micro-trocadores de calor, micro-separadores, para reações em fase gasosa, líquida ou líquida/gasosa e ainda podem atuar tanto em regime de fluxo contínuo como em batelada (EHRFELD *et al.*, 2000).

A área de Engenharia de Microprocesso integra e abrange partes da Engenharia Química e de Processo, além da Engenharia de Microsistemas (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Engenharia de microprocesso como tecnologia capacitadora.

O processamento de microrreatores não é novidade. Ao longo dos anos, a eletroerosão e o laser, entre outras tecnologias, têm sido usados no processamento de “microdetalhes”. A diferença para os dias de hoje diz respeito ao volume elevado de produtos que necessitam de micro fabricação assim como, na exigência de rapidez na sua confecção. Deve ser ressaltado que a procura e a adoção de microrreatores tem crescido significativamente nos últimos anos. Muitos centros de pesquisa do mundo estão desenvolvendo tecnologias de fabricação de microrreatores para dar resposta a este crescimento. São produzidos componentes com dimensões inferiores a 100 microns. O uso de microrreatores para produção de combustíveis a partir de fontes renováveis vem sendo considerado como uma alternativa nas pesquisas desenvolvidas no Laboratório LOPCA, onde esta tese de doutorado foi desenvolvida.

Recentemente, trabalhos realizados com microrreatores têm sido reportados na literatura (ZHANG *et al.*, 2004; PENNEMANN *et al.*, 2004, FLETCHER *et al.*, 2002). Porém, poucos são os trabalhos realizados com microrreatores aplicados a processos termoquímicos.

BINELI (2013) estudou a reforma a vapor catalítica em microrreator constituído por microcanais. Testes experimentais da reação de reforma a vapor do etanol foram conduzidos sob duas diferentes composições de catalisadores, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/CeO<sub>2</sub>, com o objetivo de se conhecer as principais reações. Os resultados mostraram que a desidratação e decomposição do etanol foram predominantes em ambos catalisadores. Além disso, ficou demonstrado que o projeto do microrreator proposto foi capaz de produzir hidrogênio com rendimentos significativos, próximo a 100% em altos tempos de residência, sendo,

portanto, uma boa opção a ser considerada tanto para aplicações em pequena quanto em grande escala.

IZQUIERDO *et al.*, 2012 realizaram um estudo comparativo entre microrreator constituído por microcanais, e reator convencional de leito fixo, a partir do processo de reforma do metano e gás natural. As condições operacionais foram mantidas para os dois modelos de reator. Segundo os autores a reforma a vapor em microrreator apresentou uma maior conversão de metano e gás natural.

CAI *et al.*, 2010 estudaram a reforma a vapor do etanol sobre um catalisador suportado Ir/CeO<sub>2</sub> na estrutura do canal do microrreator. O microrreator foi feito de aço inox, o catalisador foi depositado por revestimento das plaquetas do microcanal. A razão molar etanol:água foi de 1:3 e foi vaporizada a temperatura de 180 °C e a temperatura de reação foi de 400 a 600 °C. A partir dos resultados obtidos, os autores, investigaram a seletividade e produção do hidrogênio comparando o processo utilizado no microrreator com um reator de leito fixo convencional. Sendo comprovado que a seletividade e produção do hidrogênio foi maior quando usado o microrreator.

## **2.5 Laser de CO<sub>2</sub> como Fonte de Radiação**

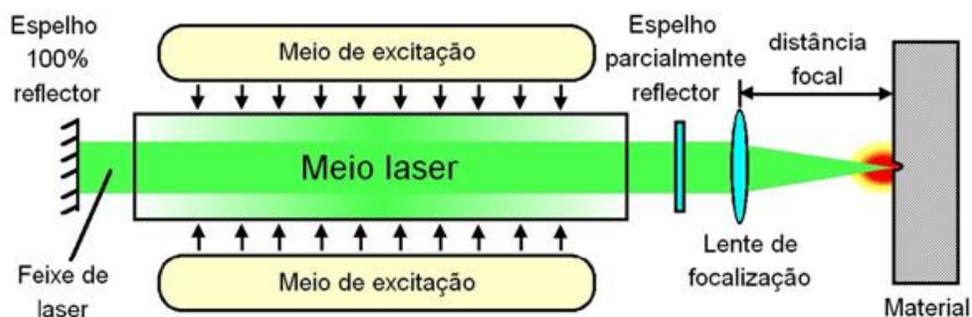
O desenvolvimento de laser de alta potência tem levado a um aumento da parcela de energia transmitida até o material, em razão dos avanços nas técnicas de entrega do feixe, que ocorre por meio de sistemas ópticos, guiando o feixe da saída da fonte até o local de aplicação, e assim minimizando as perdas durante a transmissão. Como resultado, estas conquistas modificaram consideravelmente o perfil de aplicação em processamento de materiais, trazendo maior confiabilidade no equipamento, maior controle da qualidade final do processo, aumentando assim a produtividade e ganho em economia.

Nesta tese de doutorado foi considerado o uso do Laser de CO<sub>2</sub> como uma das alternativas para o fornecimento de energia necessária para a reação de pirólise, uma vez que se trata de uma reação endotérmica.

O laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é uma fonte de radiação eletromagnética proveniente da emissão que ocorre quando elétrons decaem de seus níveis energéticos de forma estimulada, produzindo um feixe de luz onde todas as pequenas porções (fótons) comportam-se identicamente, aumentando a amplitude do campo eletromagnético original (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001 e BARBOSA, 2010). O comprimento de onda que vai desde o ultravioleta até o infravermelho. O elemento chave que faz um laser prático é a amplificação da luz atingida pela emissão estimulada por a incidência de fótons de alta energia

A luz laser se diferencia da luz comum devido aos fótons terem a mesma frequência, comprimento de onda e fase, deste modo, os feixes de luz laser são altamente direcionais, tem alta densidade de potência e melhores características de focalização. Como resultado, o laser tem aplicações em diferentes campos, tais como: comunicação, metrologia, reprografia, entretenimento, militar, médico e fonte de calor (prototipagem rápida, manufatura, usinagem) (JARDINI, 2001).

Um laser consiste, principalmente, de 3 partes: meio ativo (também conhecido como meio laser), mecanismo de bombeamento (fonte externa de energia ou meio de excitação) e a cavidade ótica ou ressonador. A Figura 2.9 apresenta um diagrama esquemático de um laser (BARBOSA, 2010).



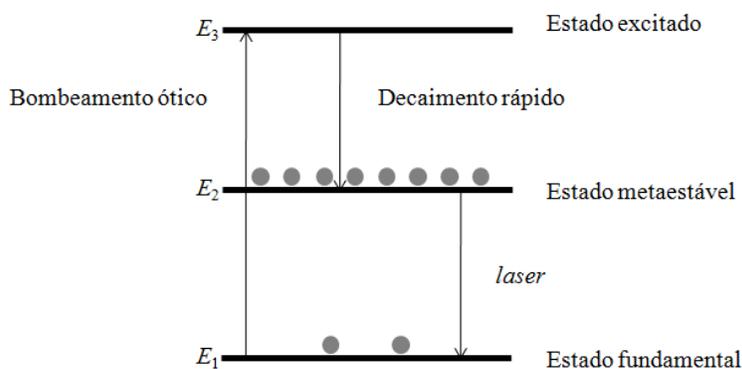
**Figura 2.9.** Diagrama esquemático de um Laser (BARBOSA, 2010).

De acordo com BARBOSA (2010), a primeira parte é o chamado meio laser, que pode ser gasoso, sólido, líquido ou semiconductor. Essa parte do laser é a que contém os

átomos ou moléculas, as quais contêm os elétrons que, através dos saltos de níveis de energia emitem luz (fótons), que finalmente constituirão a luz laser, ou seja, o meio ativo possui uma estrutura apropriada de níveis de energia discretos que se excitam facilmente e possuem a capacidade de armazenar a energia recebida do meio externo. De um modo geral, um sistema constitui um bom meio ativo quando os elétrons conseguem permanecer um tempo relativamente longo ( $10^{-4}$  s) em um estado excitado (normalmente um elétron permanece apenas  $10^{-10}$  s no nível excitado). A energia do fóton emitido está diretamente relacionada com seu comprimento de onda.

Para que os elétrons passem para um nível energético maior, é preciso fornecer energia. Esse é o trabalho de uma fonte externa de energia, que é a segunda parte principal do laser. A fonte terá a obrigação de produzir estados excitados, a fim de que nos decaimentos haja produção de luz. Ela atua no meio ativo, muitas vezes emitindo fótons sobre ele, e isso faz com que um grande número de átomos permaneça no estado excitado (BARBOSA, 2010).

Quando a maioria dos átomos apresenta elétrons no estado excitado, diz-se que ocorreu uma inversão de população. Esse estágio é fundamental para a produção do laser. A Figura 2.10 apresenta o esquema básico de operação de um laser.



**Figura 2.10.** Esquema básico de operação de um Laser (JARDINI, 2001 e BARBOSA, 2010).

A terceira parte importante do laser é a cavidade ótica ou ressonador. Sua função é fazer com que os fótons que emergem do sistema voltem para ele, produzindo mais emissão estimulada. Isso é feito por meio de espelhos, alinhados paralelamente ao meio estimulado, que são colocados nas extremidades dessa cavidade e provocam a reflexão dos fótons de volta à amostra, isto é, as ondas eletromagnéticas que se deslocam no sentido do espelho são refletidas de volta ao meio, provocando assim um alinhamento de ondas que resulta numa realimentação nesse sentido (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001 e BARBOSA, 2010).

### 2.5.1 Laser de gás – Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

A radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa da radiação ultravioleta (UV) até a infravermelha (IR), aproximadamente entre 200 nm e 10  $\mu\text{m}$ , é usualmente chamada de luz. Após a inversão de população ter ocorrido, produzindo a excitação dos elétrons com ajuda de uma fonte externa, o decaimento espontâneo de um dos átomos para o estado fundamental começa a provocar a emissão estimulada dos demais átomos e, conseqüentemente, produz luz. Somente a luz que se propaga ao longo do eixo principal do laser é que vai sofrer as várias reflexões no interior da cavidade ressonante, fazendo com que haja emergência de um feixe de luz. O comprimento de onda do laser é determinado pelas propriedades do meio ativo e, até certo ponto, pelo modo como o meio é excitado (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001).

Os lasers podem ser de isolante dopado, semicondutor, vapor metálico e gás (atômico neutro, ionizado ou molecular). Em nosso estudo, daremos ênfase ao laser de gás de dióxido de carbono (laser de CO<sub>2</sub>), com comprimento de onda de 10,6  $\mu\text{m}$ . Embora todos os lasers possuam em comum um meio ativo, um mecanismo de bombeamento e uma cavidade ótica, suas características de funcionamento diferem bastante em vários aspectos, tais como propriedades do feixe e limitações operacionais. Os lasers de gás constituem a maior parte da indústria laser e funcionam com base em uma excitação, geralmente de natureza elétrica, ocasionalmente de natureza química, de meios gasosos atômicos neutros,

ionizados ou moleculares. Apresentam dois modos de funcionamento, contínuo e pulsado, e dois regimes gasosos, fluxo e selado (BARBOSA, 2010).

Dentre os lasers de gás existentes, o laser de CO<sub>2</sub> é o mais utilizado na indústria. É baseado na estimulação de moléculas de uma mistura de gases, na sua maioria CO<sub>2</sub>, nitrogênio (N<sub>2</sub>) e hélio (He) (JARDINI, 2001; BARBOSA 2010). As transições entre níveis rotacionais – vibracionais da molécula de CO<sub>2</sub> correspondem a numerosas emissões infravermelhas em comprimento de ondas que variam de 9 a 11 μm. O laser de CO<sub>2</sub> pode fornecer potências contínuas que vão desde a fração watt (W) nas aplicações científicas até dezenas de quilowatt (KW) no trabalho de materiais, com rendimento notáveis de até 30 %. Pode, também, fornecer pulsos intensos muito rápidos de alguns milijoules (mJ), e até alguns quilojoules (kJ). A origem de tal diversidade existe devido aos diferentes tipos de lasers de CO<sub>2</sub>. Os lasers de CO<sub>2</sub> têm em comum o meio ativo, mas diferem profundamente quanto à estrutura interna e, sobretudo quanto às características funcionais (BARBOSA, 2010).

Considerando o laser como uma fonte de radiação na qual um fóton emitido por uma molécula excitada é levada a extrair energia de outras moléculas excitadas, criando deste modo outros fótons, aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original, é preciso dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados. Para que essa condição seja proporcionada, um sistema laser deve apresentar os seguintes elementos estruturais: meio ativo e sistema de gases, eletrônica de potência (descarga), eletrônica de controle (baixa potência), cavidade ressonante (interferômetro) e sistema de refrigeração (BARBOSA, 2010).

Diversas pesquisas focam na produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da glicerina utilizando métodos termoquímicos convencionais, tais como pirólise, gaseificação, reforma a vapor e reforma a vapor catalítica em diferentes reatores (leito fixo ou fluidizado). Esta tese de doutorado utiliza a radiação do laser de CO<sub>2</sub>, como fonte de energia, para degradar a molécula de glicerina em produtos de interesse, utilizando um reator hermético com uma janela óptica que possibilita transmitir o feixe laser para dentro do reator e irradiar a amostra.

WIEZOREK *et al.* (1992), estudaram a pirólise do poliestireno (sólido) em um cilindro elíptico refletor, utilizando uma lâmpada infravermelha como fonte de radiação. A substância sólida, preferencialmente o pó de poliestireno, foi colocada no centro do cilindro elíptico refletor. O objetivo desse trabalho foi produzir produtos voláteis para serem analisados em cromatografia gasosa (GC-MS). Este trabalho de doutorado difere do trabalho citado, principalmente, por produzir produtos voláteis a partir da glicerina – neste caso, e por empregar Laser de CO<sub>2</sub> como fonte de radiação.

Já no trabalho de CHIRUVOLU *et al.* (2006), embora tenha sido utilizado um laser de CO<sub>2</sub> para a realização da pirólise, nada é relatado pelo autor sobre pirólise rápida. Adicionalmente, o mesmo não está relacionado com a produção de produtos voláteis a partir da glicerina, mas sim com a produção de nano materiais. Além disso, foi necessário adicionar um precursor, uma vez que o material a ser pirolisado não absorve no comprimento de onda do laser em questão (10,6 μm).

Desta forma, o que se observa é que ainda existe a busca por tecnologias capazes de produzir hidrogênio e gás de síntese de maneira rápida, evitando os problemas decorrentes dos processos de decomposição catalítica e os problemas decorrentes dos processos térmicos.

Nesse sentido, o presente trabalho proporciona uma tecnologia para a produção rápida de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina, utilizando uma fonte de radiação coerente, a qual é parte integrante do equipamento proposto e configurado para realizar a pirólise rápida envolvida na referida invenção. Adicionalmente, surge como uma solução para a glicerina bruta disponível no mercado, além de agregar valor à produção de biodiesel.

As principais vantagens do uso do laser de CO<sub>2</sub> são:

- dispensa o uso de catalisadores;
- a pressão utilizada pela técnica de radiação é a atmosférica;
- altas temperaturas podem ser alcançadas em fração de segundos ( $T > 500$  °C);
- o consumo energético para levar à temperatura inicial é mínimo, já que, por radiação laser, alcança elevadas temperaturas para tempos extremamente curtos (μs);

- o controle na temperatura é localizado na superfície;
- a configuração do processo por radiação laser de CO<sub>2</sub> é simples e compacta;
- o laser pode ser recarregável e reutilizado por várias vezes. A recarga é feita em aproximadamente 4 dias úteis, com uma vida útil média de 12 mil horas.



## ***CAPÍTULO 3***

### ***Estimativa dos Parâmetros Cinéticos Envolvidos na Reação de Pirólise da Glicerina***

#### **3. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS ENVOLVIDOS NA REAÇÃO DE PIRÓLISE DA GLICERINA**

Neste capítulo, são apresentados os métodos avaliados para identificar os parâmetros cinéticos envolvidos na reação de pirólise da glicerina.

##### **3.1 Introdução**

A partir da pesquisa bibliográfica realizada, não foi possível encontrar modelos cinéticos que relacionam as reações envolvidas no processo de pirólise da glicerina. Portanto, uma maneira de se estimar os parâmetros cinéticos é através de análises não isotérmicas, utilizando técnicas de termogravimetria (TGA) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os parâmetros cinéticos possuem fundamental importância nos cálculos da simulação e modelagem do processo de degradação da glicerina, que por sua vez são usados nos cálculos dos balanços de massa e energia nas equações que descrevem o processo.

De acordo com a literatura, diversos métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos a partir de dados de DSC e TGA têm sido estudados para diversas reações. Neste trabalho, os parâmetros cinéticos foram determinados a partir de modelos cinéticos não isotérmicos encontrados na literatura (KHAWAM e FLANAGAN, 2005) usando os dados de conversão obtidos a partir de TGA, utilizando equipamento modelo TGA-50, da marca Shimadzu. Os métodos de *Arrhenius*, *Flynn-Ozawa-Wall (FWO)* e *Kissinger* também foram empregados. Uma breve apresentação dos conceitos necessários para a estimativa dos parâmetros cinéticos é apresentada antes dos resultados obtidos neste trabalho.

A termogravimetria (TGA) é uma técnica termoanalítica baseada na variação de massa de uma amostra (perda ou ganho) quando esta se submete a uma mudança de temperatura controlada em uma atmosfera específica. A técnica conhecida como TGA tem sido uma ferramenta para caracterização térmica de materiais. Parâmetros cinéticos de reação, tais como energias de ativação (E), ordem de reação (n) e fator pré-exponencial (k) podem ser obtidos pela metodologia de termogravimetria (TGA). Os parâmetros cinéticos da degradação ou pirólise da glicerina dependem da massa residual ( $m_r$ ) e da temperatura, de acordo com a equação de *Arrhenius* (equação 3.1) (CARDOSO *et al.*, 2011).

$$\frac{dm}{dt} = -k m^\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.1)$$

Onde, A é o fator pré-exponencial de *Arrhenius*, E é a energia de ativação, R é a constante dos gases, T é a temperatura e  $\alpha$  é a conversão da glicerina.

$$m = m_0 \exp\left(-\frac{A}{T^n}\right) \quad (3.2)$$

Onde,  $m_0$  é a massa inicial, m é a massa atual e  $m_f$  é a massa final.

### 3.2 Método de *Arrhenius*

Para o método de *Arrhenius*, o cálculo dos parâmetros cinéticos foi baseado na equação 3.3, na qual é assumida reação de primeira ordem a uma máxima temperatura,  $T_m$ , referente à máxima perda de peso.

$$\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = -k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Onde,  $\beta$  é a taxa de aquecimento em K/min, A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante dos gases, são os usuais termos da equação de *Arrhenius* em  $\text{min}^{-1}$ , kJ/mol e 8,314 J/mol K, respectivamente.  $T_m$  é a temperatura máxima do pico na curva de DTGA ou temperatura máxima de degradação. Plotando  $\ln(1/\beta)$  versus  $1/T_m$  para diferentes taxas de aquecimento, a energia de ativação (E) pode ser determinada pela inclinação e o fator pré-exponencial (A) pelo coeficiente linear (SKALA *et al.*, 1987).

### 3.3 Método de *Kissinger*

O método de *Kissinger* (PEROSEVIC e RASKOVIC, 2000) propõe diversas abordagens para os cálculos dos parâmetros cinéticos a partir de dados de DSC e TGA.

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método de *Kissinger* são baseados no estudo da equação da taxa de conversão na máxima taxa de reação, o que significa que  $\frac{d^2x}{dT^2}$  é igual à zero (equação 3.4) (TOVAR *et al.*, 2011).

$$\frac{d^2x}{dT^2} = 0 \quad (3.4)$$

Onde,  $T_m$  é a temperatura máxima do pico na curva de DTGA ou temperatura máxima de degradação da glicerina,  $x_m$  é a conversão na temperatura máxima,  $\frac{dx}{dT}$  é a máxima taxa de conversão.

Considerando a ordem de reação igual a 1 ( $n=1$ ):

$$\frac{dx}{dT} = k(T) \quad (3.5)$$

Onde, E é determinado pela regressão linear de  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1/T_m$ , e  $\beta$  é a taxa de aquecimento em K/min,  $T_m$  é a temperatura máxima do pico na curva de DTGA ou temperatura máxima de degradação.

### 3.4 Método *Flyn-Ozawa-Wall (FWO)*

De acordo com TOVAR *et al.*, (2011) para determinar parâmetros cinéticos a partir do método de *FWO* não é necessário saber a ordem da reação ( $n$ ) ou função de conversão ( $F(\alpha)$ ). O cálculo dos parâmetros cinéticos foi baseado na equação 3.7.

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (3.6)$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (3.7)$$

Onde,  $\beta$  é taxa de aquecimento em K/min;  $T$  é a temperatura absoluta;  $\alpha$  é o grau de conversão;  $F(\alpha)$  é a função relacionada ao grau de conversão.

Plotando  $\ln(1/\beta)$  *versus*  $1/T$  para diferentes taxas de aquecimento, a energia de ativação ( $E$ ) pode ser determinada pela inclinação e o fator de frequência ( $A$ ) pelo coeficiente linear.

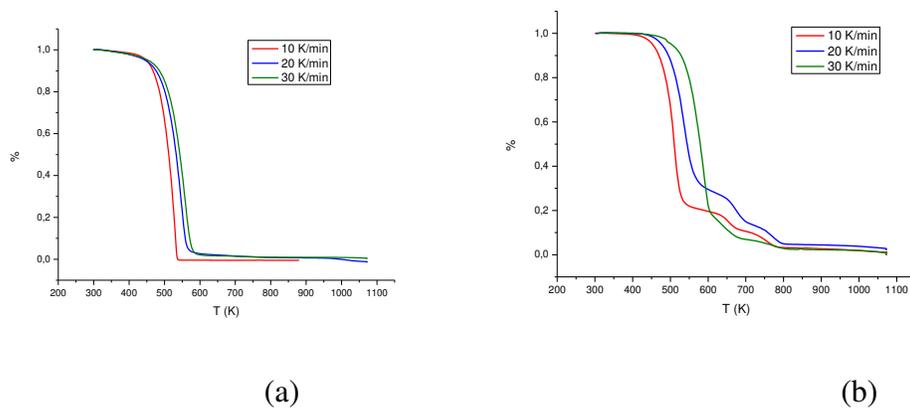
### 3.5 Procedimento Experimental

As análises térmicas foram realizadas com uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg, a qual foi colocada em um cadinho de alumínio e levada à câmara de forno do módulo TGA. A taxa de linear foi de 10, 20, e 30 K/min e a faixa de temperatura foi de 300 a 1073 K, em atmosfera inerte de nitrogênio. Duas amostras de glicerina foram analisadas, a saber, glicerina pura/comercial e a glicerina residual do biodiesel.

Os dados termogravimétricos foram coletados na faixa de temperatura de 300 a 1073 K, sendo as taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 K/min em atmosfera de nitrogênio.

### 3.6 Resultados e Discussão

Em uma curva típica de TG diferentes mecanismos de perda de massa podem ser observados para a glicerina. As Figuras 3.1a e 3.1b apresentam os gráficos da perda de massa da glicerina *versus* temperatura. A partir da Figura 3.1a pode se observar uma única fase para a perda de massa da glicerina, e também pode se notar a conversão completa da glicerina. Já na Figura 3.1 (b) se pode observar a presença de mais de uma fase e a glicerina bruta não é completamente convertida.



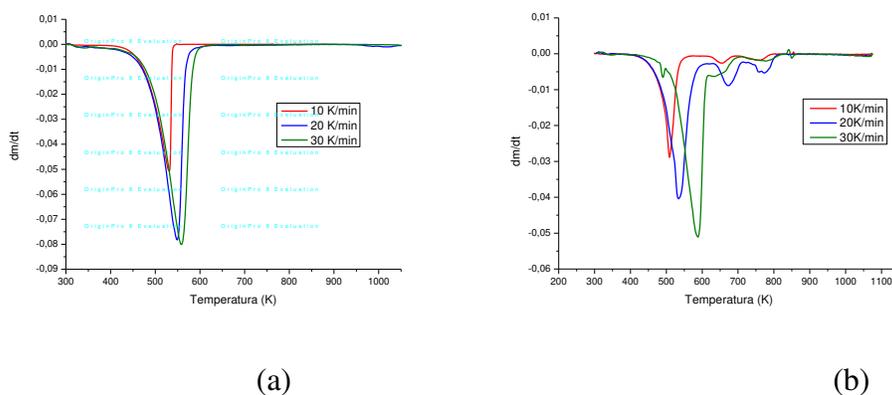
**Figura 3.1.** Curva TG - perda de massa *versus* temperatura para amostra de glicerina pura (a) e glicerina bruta (b).

Observa-se a partir da Figura 3.1 (b) a curva de perda de massa da glicerina bruta, pode-se notar que a degradação térmica da glicerina bruta acontece em quatro fases distintas. Para a glicerina bruta, a perda de massa na fase 1 foi de 10 %. A perda de massa nesta fase é caracterizada pela perda de água, e voláteis a baixa temperatura, tais como etanol residual do processo de transesterificação dos óleos vegetais. A fase 2 é caracterizada pela maior perda de massa (80 %) na faixa de temperatura de 450 a 650 K, dependendo da taxa de aquecimento. Já a fase 3 é caracterizada pela perda de massa

aproximadamente 5 % e nessa fase ocorre a degradação térmica de impurezas, tais como ésteres metílicos de ácidos livres, e resíduos da degradação térmica na fase 2. Por fim a fase 4 apresenta uma perda de massa de 4%, nessa fase ocorre a degradação dos resíduos finas, bem como a formação de cinzas (DOU *et al.*, 2009).

DOU *et al.* (2009) estudaram a degradação da glicerina pura e bruta através da técnica de TGA acoplada a um analisador de FTIR. De acordo com os autores, a degradação da molécula de glicerina bruta se inicia na fase 1 em temperaturas relativamente baixas, pois ao analisar os gases produzidos através da técnica de FTIR os autores observaram a formação de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , através dos seus respectivos picos de absorção em faixas espectrais conhecidas. Foi observado que na fase 2 é onde ocorre a maior degradação da glicerina e a formação dos produtos. No início da fase 2, os produtos apresentaram picos de absorção intensos de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e grupos funcionais dos aldeídos e ésteres (C-H; C-O; C=O), também foram detectados. Já no meio da fase 2 os picos de absorção do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  aumentaram; apenas o pico de  $\text{CO}$  apareceu menos intenso. Assim, os autores concluíram que é nessa fase que ocorre as reações de decomposição térmica da glicerina e mais gases são produzidos.

Na Figura 3.2 (a) e 3.2 (b) tem-se curvas típicas da derivada (DTG) *versus* a temperatura para diferentes taxas de aquecimento em k/min, na Figura 3.2 (a) estão apresentadas as curvas para a glicerina bruta e na Figura 3.2 (b) estão apresentadas as curvas para glicerina pura.



**Figura 3.2.** Curva da derivada *versus* temperatura para amostra de glicerina pura (a) e glicerina bruta (b).

A partir das curvas de DTG apresentadas na Figura 3.2 foi possível encontrar os valores de temperatura máxima de degradação da glicerina ( $T_m$ ) nas três taxas de aquecimento para as amostras analisadas. Esses dados estão apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela: 3.1** Temperatura máxima de degradação obtidas por TGA para as amostras de glicerina.

<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>10 K/min</b>	<b>20 K/min</b>	<b>30 K/min</b>
<b>Amostra</b>	<b><math>T_m</math> (K)</b>	<b><math>T_m</math> (K)</b>	<b><math>T_m</math> (K)</b>
Glicerina Pura	531,55	549,25	559,15
Glicerina Bruta	508,86	533,65	588,68

Na Tabela 3.2 estão apresentados os modelos cinéticos, a forma diferencial -  $f(\alpha)$  e a forma integral -  $g(\alpha)$ . Para determinar os parâmetros cinéticos, os três métodos citados no início do Capítulo 3 foram estudados. Para o método de *FWO* foram avaliados os modelos cinéticos apresentados na Tabela 3.2 (KHAWAM e FLANAGAN, 2005).

**Tabela 3.2:** Modelos cinéticos usados para determinação dos parâmetros cinéticos utilizando o método *FWO*.

<b>N°</b>	<b>Modelo</b>	
1	<i>Power law (P2)</i>	
2	<i>Power law (P3)</i>	
3	<i>Power law (P4)</i>	
4	<i>Avarami-Erofe'ev (A2)</i>	
5	<i>Avarami-Erofe'ev (A3)</i>	
6	<i>Avarami-Erofe'ev (A4)</i>	
7	<i>Contracting area (R2)</i>	
8	<i>Contracting volume (R3)</i>	
9	<i>1 D diffusion (D1)</i>	
10	<i>2 D diffusion (D2)</i>	
11	<i>3 D diffusion-Jander equation (D3)</i>	
12	<i>Ginstling-Brounshtein (D4)</i>	
13	<i>Zero-order (F0)</i>	1
14	<i>First-order (F1)</i>	
15	<i>Second-order (F2)</i>	
16	<i>Third-order (F3)</i>	

Na Tabela 3.3, encontram-se os valores da energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e  $R^2$  para cada modelo cinético relacionado na Tabela 3.2, a partir do método de *FWO*.

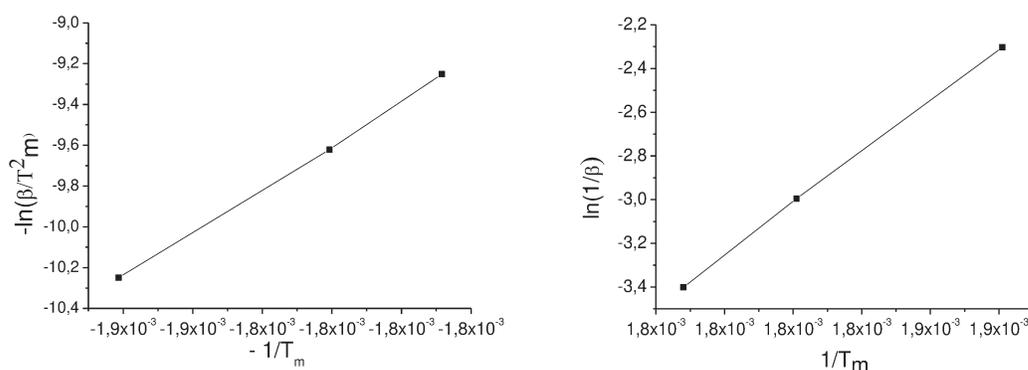
**Tabela 3.3:** Valores de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e  $R^2$  a partir do método de *FWO* para amostras de glicerina pura e bruta do biodiesel.

Nº do Modelo	Glicerina Pura			Glicerina Bruta		
	Ea (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	20,242	0,078	<b>0,96</b>	12,998	0,063	<b>0,96</b>
2	13,495	0,062	<b>0,96</b>	8,665	0,062	<b>0,96</b>
3	10,121	0,060	<b>0,96</b>	6,631	0,066	<b>0,97</b>
4	21,759	0,076	0,92	15,253	0,063	0,89
5	14,506	0,059	0,92	10,168	0,058	0,89
6	10,880	0,057	0,92	7,626	0,061	0,89
7	41,633	0,232	0,94	28,050	0,105	0,94
8	43,222	0,235	0,93	28,822	0,097	0,93
9	80,967	6,523	<b>0,96</b>	51,991	0,722	<b>0,96</b>
10	41,909	0,253	0,94	28,376	0,116	0,94
11	86,444	5,231	0,93	86,444	5,231	0,93
12	82,847	3,243	<b>0,95</b>	82,847	3,242	<b>0,95</b>
13	40,484	0,272	<b>0,96</b>	40,484	0,272	<b>0,96</b>
14	43,518	0,274	0,92	43,518	0,274	0,92
15	48,497	0,731	0,84	48,497	0,731	0,84
16	60,912	3,491	0,64	60,912	3,491	0,65

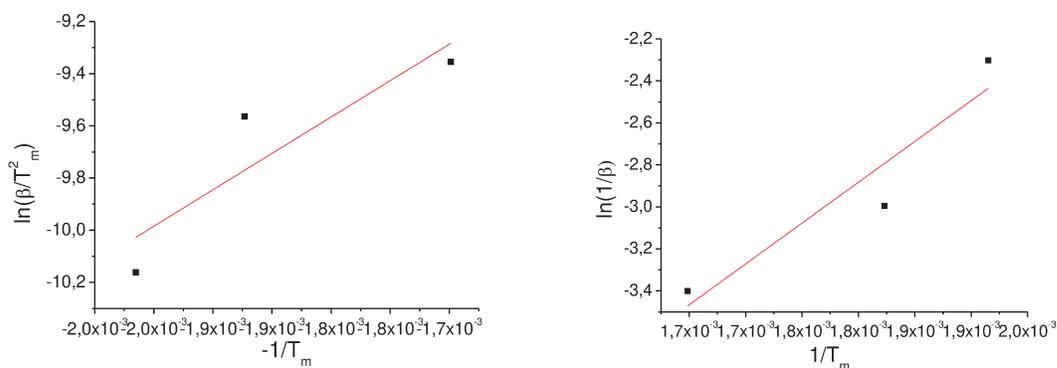
Analisando os resultados apresentados na Tabela 3.3, pode-se notar que a faixa da energia de ativação (E) variou de 10 a 87 kJ/mol para glicerina pura e 6 a 87 kJ/mol para glicerina bruta. Já o fator pré-exponencial (A) variou de 0,05 a 6,5 min<sup>-1</sup> para ambas as amostras. Para o método de *FWO*, o mais importante é a energia de ativação, sendo o fator pré-exponencial um fator de correção. Os valores de energia de ativação encontrados estão de acordo com os dados publicados na literatura (DOU *et al.*, 2009). Ainda, observando esses dados, foram considerados como modelos válidos aqueles com ajuste linear ( $R^2$ ) maior que 0,95. Assim, têm-se os seguintes modelos significativos: *Power Law* (P2, P3 e

P4); 1 D diffusion (D1); Ginstling-Brounshtein (D4) e Zero-order (F0), ou seja, os modelos em negrito não foram considerados significativos quando aplicados ao método de FWO.

Os parâmetros cinéticos, também, foram encontrados a partir do método de Kissinger e Arrhenius (Figuras 3.3 e 3.4). Para uma ordem de reação igual a 1, o método proposto por Kissinger seria o equivalente ao método de Arrhenius, ou seja, a inclinação da reta é igual a  $-E/R$ , e o intercepto é igual a  $\ln(AR/E)$  para ambos. Portanto, para o método de Kissinger, plota-se um gráfico de  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $-1/T_m$  e para o método de Arrhenius plota-se um gráfico de  $\ln(1/\beta)$  versus  $1/T_m$ .



**Figura 3.3.** Ajuste linear do método Kissinger e Arrhenius, respectivamente, para o cálculo dos parâmetros cinéticos para amostra de glicerina pura.



**Figura 3.4** Ajuste linear do método Kissinger e Arrhenius, respectivamente, para o cálculo dos parâmetros cinéticos da amostra de glicerina bruta.

Na Tabela 3.4, encontram-se os valores calculados para energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) a partir do método de *Kissinger* e *Arrhenius* para as amostras de glicerina pura e bruta.

**Tabela 3.4.** Valores de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (k) e  $R^2$  a partir do método de *Kissinger* e *Arrhenius*.

<i>Kissinger</i> Glicerina Pura			<i>Arrhenius</i> Glicerina Residual		
E(kJ/mol)	A(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E(kJ/mol)	A(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
88,88	2,04E+08	0,99	97,95	2,81E-07	0,99
23,20	2,96E+01	0,66	32,32	1,64E-01	0,79

Para a amostra de glicerina bruta, não foi possível validar os métodos de *Kissinger* e *Arrhenius*, pois os valores de ajuste linear ( $R^2$ ) para ambos os métodos foram menores que 0,9.

### 3.7 Conclusões

A técnica de termogravimetria apresenta potencial para o estudo dos parâmetros cinéticos da degradação da glicerina. A partir dos resultados obtidos nessa etapa, e de acordo com DOU *et al.* (2009), pode-se concluir que a análise termogravimétrica (TG) da glicerina representa picos de degradação (pirólise) do material estudado. Assim, os parâmetros cinéticos para degradação da glicerina obtidos são confiáveis.

A partir dos resultados obtidos nessa etapa pode-se concluir que os três métodos estudados (*FWO*, *Kissinger* e *Arrhenius*) são válidos para o cálculo dos parâmetros cinéticos da amostra de glicerina pura, a partir de dados obtidos experimentalmente através de análise em TGA. Já para a amostra de glicerina bruta, somente o método descrito por *FWO* foi validado. Uma justificativa para não se ter conseguido bons resultados com os métodos de *Kissinger* e *Arrhenius* é que a degradação térmica da glicerina ocorre em fases

distintas, talvez esses dados devem ser analisados em faixas de temperaturas e conversões determinadas.

Os dados obtidos a partir da análise de TGA deixaram claro que a degradação térmica da glicerina pura ocorre, principalmente, em uma única fase e a glicerina bruta em quatro fases distintas.

Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com dados já encontrados na literatura para a glicerina pura e glicerina bruta. Desta forma, esses resultados podem ser considerados nos cálculos da simulação e modelagem do processo de degradação térmica, assim como no balanço de energia.

## ***CAPÍTULO 4***

### ***Estudo e Simulação dos Microcanais com Diversificação dos Projetos (design)***

#### **4. ESTUDO E SIMULAÇÃO DOS MICROCANAIS COM DIVERSIFICAÇÃO DOS PROJETOS (*DESIGN*).**

Neste Capítulo, as simulações fluidodinâmicas utilizando o Software ANSYS, são apresentadas a fim de se entender o comportamento do fluido no microrreator e avaliar o impacto da geometria (*design*), variando as dimensões das regiões de entrada e saída do gás. A geometria considerada mais adequada será escolhida com base na uniformidade do fluxo sobre os microcanais.

##### **4.1 Introdução**

De acordo com as discussões anteriores, o desenvolvimento e o estudo dos microrreatores podem ajudar a solucionar várias questões, pois são dispositivos de reação eficientes, compactos, leves e com elevada capacidade de produção, se associados em paralelo ou multiplicado o número de microcanais (HESSEL *et al.*, 2005; RENKEN e KIWI-MINSKER, 2010).

Para BINELI *et al.*, (2013), o estudo do comportamento fluidodinâmico no microrreator é muito importante, pois descreve o padrão de fluxo nos compartimentos de distribuição (entrada), microcanais e coleta (saída) dos gases, o que permitirá otimizar o tempo gasto no desenvolvimento e no número de ensaios experimentais. Além disso, esse estudo permite visualizar resultados que normalmente não podem ser obtidos ou medidos por outros meios, especialmente em se tratando da escala dos microrreatores, considerando

que um projeto inadequado pode levar a uma distribuição irregular do fluxo entre os microcanais, e conseqüentemente, uma conversão desigual da matéria-prima em produtos.

COMMENGE *et al.* (2002) estudaram a queda de pressão do fluxo em um microrreator de placas empilhadas. Esse estudo foi validado por outro modelo baseado no método de volumes finitos. Além de fornecer um resultado rápido para o cálculo de distribuição de fluxo, sendo útil para uma compreensão qualitativa dos parâmetros da geometria sobre o padrão de fluxo, os resultados também permitiram a otimização do *design* do microrreator, o que é de fundamental importância para uma paralelização ou *scale-up*.

No estudo realizado por DELSMAN *et al.* (2004), foi destacada a importância do uso de altas taxas de fluxo nos microcanais, a fim de explorar ao máximo as altas taxas de transferência de calor e massa. No entanto, fluxos altos podem levar a uma distribuição desigual entre os microcanais, desta forma um modelo tridimensional baseado em fluidodinâmica computacional (CFD) foi proposto para calcular o fluxo interno. Diferentes geometrias foram testadas sob diferentes condições de fluxo para determinação dos melhores parâmetros geométricos. Os efeitos causados pelas diferentes condições de fluxo, em cada uma das geometrias, permitiriam a escolha de um padrão assimétrico das câmaras de distribuição e coleta dos gases.

O mesmo recurso computacional foi utilizado por VÁSQUEZ-ALVAREZ *et al.* (2010) para avaliar a homogeneidade da distribuição de fluxo sobre quatro padrões geométricos e escolher o mais adequado para construção de um micro-trocador de calor de placas empilhadas de fluxo cruzado.

Portanto, o objetivo desse capítulo foi avaliar o impacto do *design*, analisando as condições geométricas e dimensionais das seções de entrada e saída do microrreator, para garantir um funcionamento dentro de um regime uniforme de fluxo entre os microcanais. Os estudos e as simulações foram realizados em CFD utilizando o Software ANSYS, onde o comportamento do fluxo de glicerina nos microcanais e *designs* propostos foram avaliados.

## 4.2 Metodologia

As simulações CFD foram realizadas no ANSYS CFX®. Este é um software comercial que utiliza o método dos volumes finitos para resolução das equações, o que permite uma modelagem bastante abrangente para o cálculo dos campos de velocidade, pressão, perfis de concentração e temperatura. No Anexo 1, pode-se encontrar maiores detalhes sobre o modelo numérico a partir do método de volumes finitos. As equações de transporte de massa, energia, componentes e quantidade de movimento para o estado estacionário estão descritas abaixo:

Equação de continuidade

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{u} = 0 \quad (4.1)$$

Equação de Navier-Stokes

$$(4.2)$$

Equação da conservação da quantidade de movimento

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) &= -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \\ \boldsymbol{\tau} &= \mu \left( \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \cdot \mathbf{u} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Balço de massa dos componentes

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) &= \nabla \cdot \rho D_{i,mix} \nabla Y_i + S_i \\ S_i &= \sum_{j=1}^{N_i} v_{ij} R_j \end{aligned} \quad (4.4)$$

Energia térmica

$$\nabla \cdot (\rho \cdot u \cdot h) = \nabla \cdot \lambda \cdot \nabla T + \tau : \nabla u + S_E$$

$$h = \sum_i^{Nc} Y_i \cdot h_i$$

$$h_i = h_{i,Tref} + \int_{Tref}^T c_{p,i} dT$$
(4.5)

$$S_E = \sum_{j=1}^M (-\Delta H_R)_j \cdot R_j$$
(4.6)

Equação de estado do gás ideal

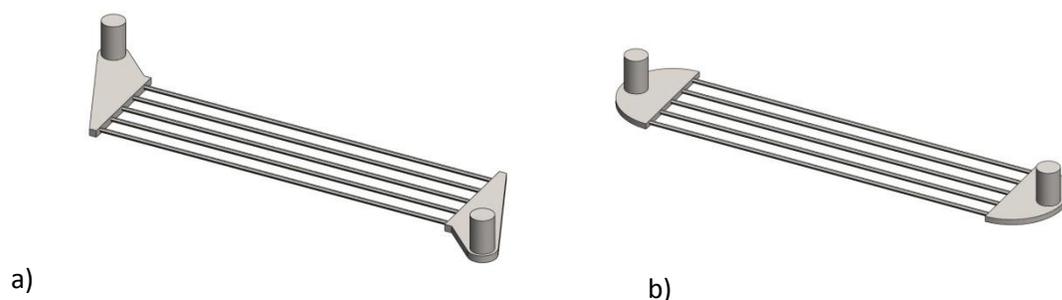
$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$$
(4.7)

Onde,  $\rho$  é a densidade;  $u$  é a velocidade;  $\tau$  é o tensor de forças relacionado com taxa de cisalhamento;  $\mu$  a viscosidade dinâmica;  $\delta$  é a matriz identidade;  $Y_i$  é a fração de massa do componente  $i$ ;  $Di,mix$  é o coeficiente de difusão molecular do componente  $i$  com relação a mistura;  $Si$  é o termo de geração de massa;  $\nu_{ij}$  é o coeficiente estequiométrico;  $R_j$  é a taxa de reação do componente  $j$ ;  $h$  é a entalpia termodinâmica;  $\lambda$  é a condutividade térmica;  $T$  é a temperatura;  $SE$  é o termo de geração de energia;  $cp,i$  é o calor específico a pressão constante;  $\Delta HR$  é a variação da entalpia da reação;  $P$  é a pressão;  $M$  é a massa molecular e  $R$  é a constante universal dos gases.

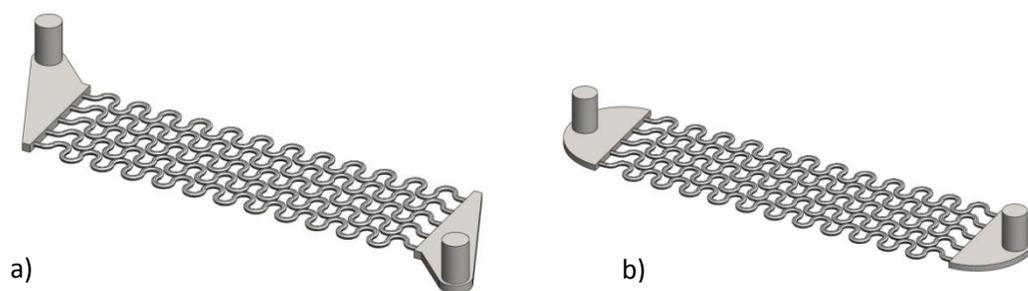
Primeiramente, foi definido o domínio físico, em seguida, a geração da grade numérica foi desenvolvida. Assim, a definição das propriedades dos fluidos e todas as condições de contorno foram criadas. Depois disso, o sistema resultante de equações algébricas foi resolvido utilizando métodos iterativos e os resultados, em termos da distribuição de velocidade e fluxo de massa, foram avaliados.

### 4.2.1 Proposição do problema

A fim de se entender o comportamento do fluxo no microrreator e também, para se determinar e avaliar a melhor distribuição em termos de homogeneidade do fluxo de vapor de glicerina interno ao longo dos microcanais, foram estudadas algumas variações dos parâmetros geométricos da câmara de distribuição, como apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2.



**Figura 4.1.** a) Microcanais na configuração paralelo com distribuidor e coletor na lateral da câmara de entrada e saída (*design 01*); b) Microcanais na configuração paralelo com distribuidor e coletor no centro da câmara de entrada e saída (*design 02*).



**Figura 4.2.** a) Microcanais na configuração *zig-zague* com distribuidor e coletor na lateral da câmara de entrada e saída (*design 03*); b) Microcanais na configuração *zig-zague* com distribuidor e coletor no centro da câmara de entrada e saída (*design 04*).

No primeiro *design* os microcanais estão em paralelo, entrada (distribuidor) e saída (coletor) em posições laterais nos cantos da placa, como apresentado no primeiro desenho

da Figura 4.1a. Já no segundo *design*, os microcanais também estão em paralelo, porém a entrada (distribuidor) e saída (coletor) estão em posições centrais da placa (observar o segundo desenho da Figura 4.1b). No terceiro *design* de microrreatores os microcanais estão em *zig-zague*, entrada (distribuidor) e saída (coletor) em posições laterais nos cantos da placa, como apresentado no primeiro desenho da Figura 4.2a, enquanto que no segundo *design* os microcanais também estão em *zig-zague*, porém a entrada (distribuidor) e saída (coletor) em posições centrais da placa (ver o segundo desenho da Figura 4.2b). Esse estudo foi proposto com a finalidade de encontrar a geometria mais adequada de microrreator para realização da pirólise da glicerina.

### **4.3 Modelo CAD**

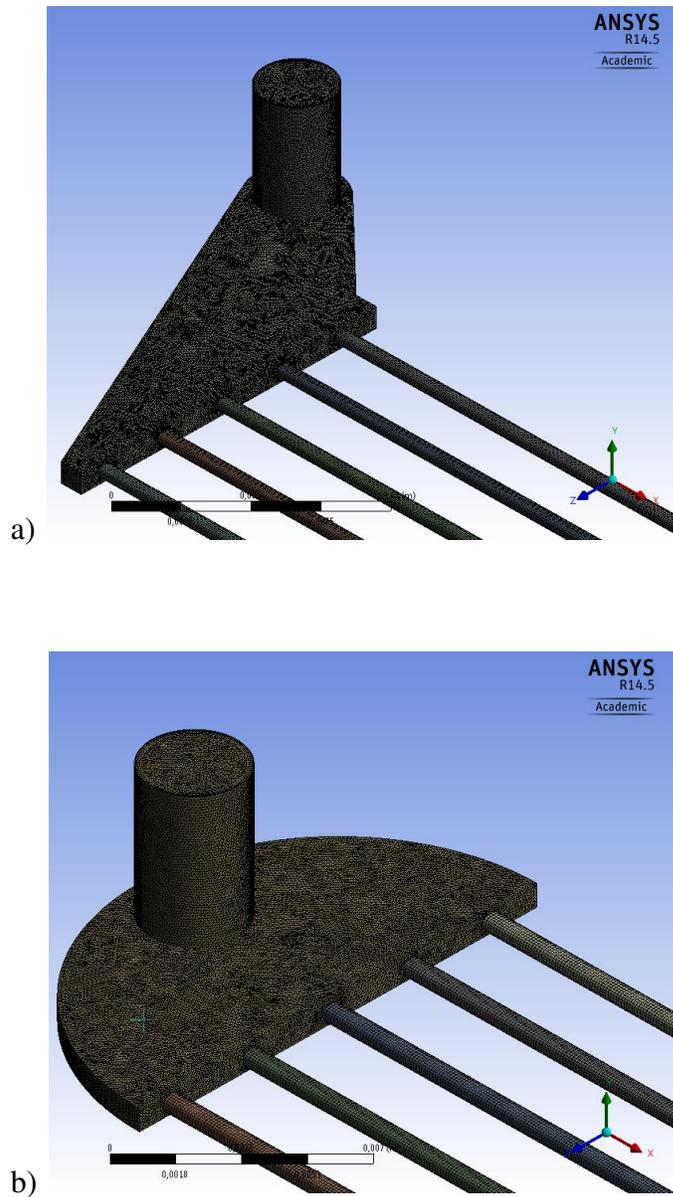
Os quatro projetos de microrreatores propostos (*designs*) foram modelados em Software CAD. O modelo físico foi assumido com base apenas na região de interesse (microcanais), conforme apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Esta suposição foi tomada para reduzir o tamanho da malha, uma vez que a representação de todo o microrreator exigiria um maior número de elementos na malha numérica, além de um alto grau de refinamento nas regiões superiores, o que demandaria maior tempo e esforço computacional para a resolução do problema fluidodinâmico.

### **4.4 Malha Numérica**

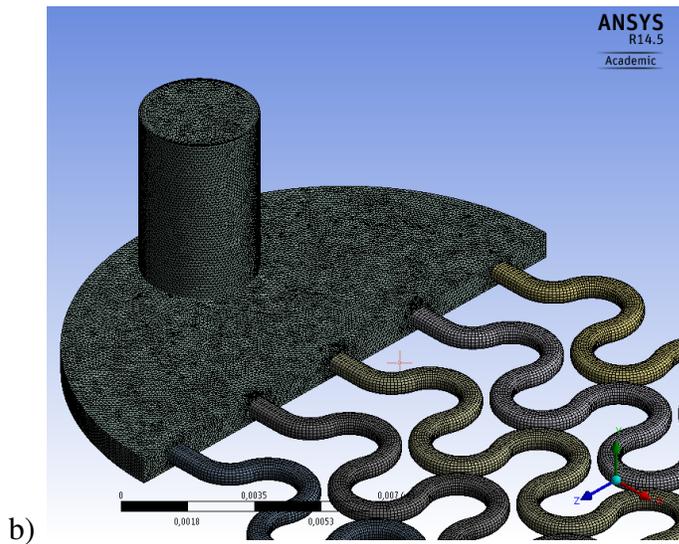
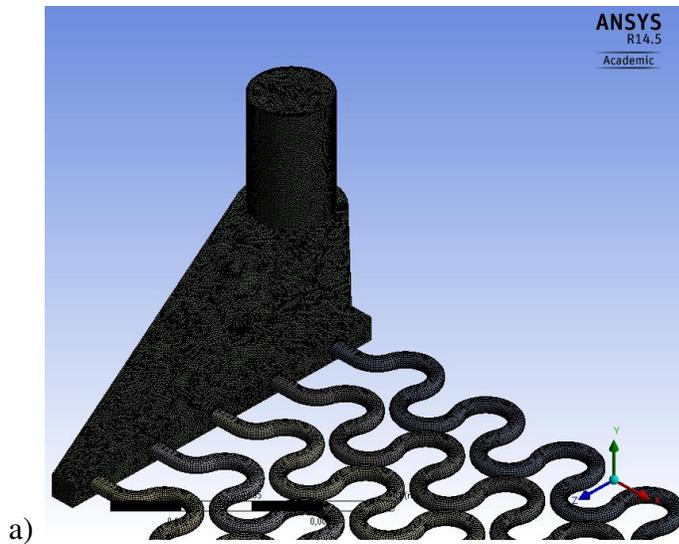
A elaboração da malha é uma etapa fundamental de qualquer simulação numérica, além de demandar por volta de 50 % do tempo da implementação do problema. Esta por sua vez, deve ser suficientemente refinada para que os resultados desejados sejam alcançados com êxito. Por isso, é necessário um estudo visando à obtenção de uma malha que seja capaz de fornecer os resultados com a precisão desejada, implicando em um melhor uso da capacidade de processamento da máquina. Tal estudo é seguido com a busca

de malhas não uniformes, pois devem ser mais refinadas nas regiões de interesse. Tal procedimento é capaz de otimizar o uso da capacidade de processamento disponível.

A malha numérica foi elaborada a partir dos modelos físicos, conforme mostram as Figuras 4.3 e 4.4. Estas malhas numéricas foram aplicadas nas simulações.



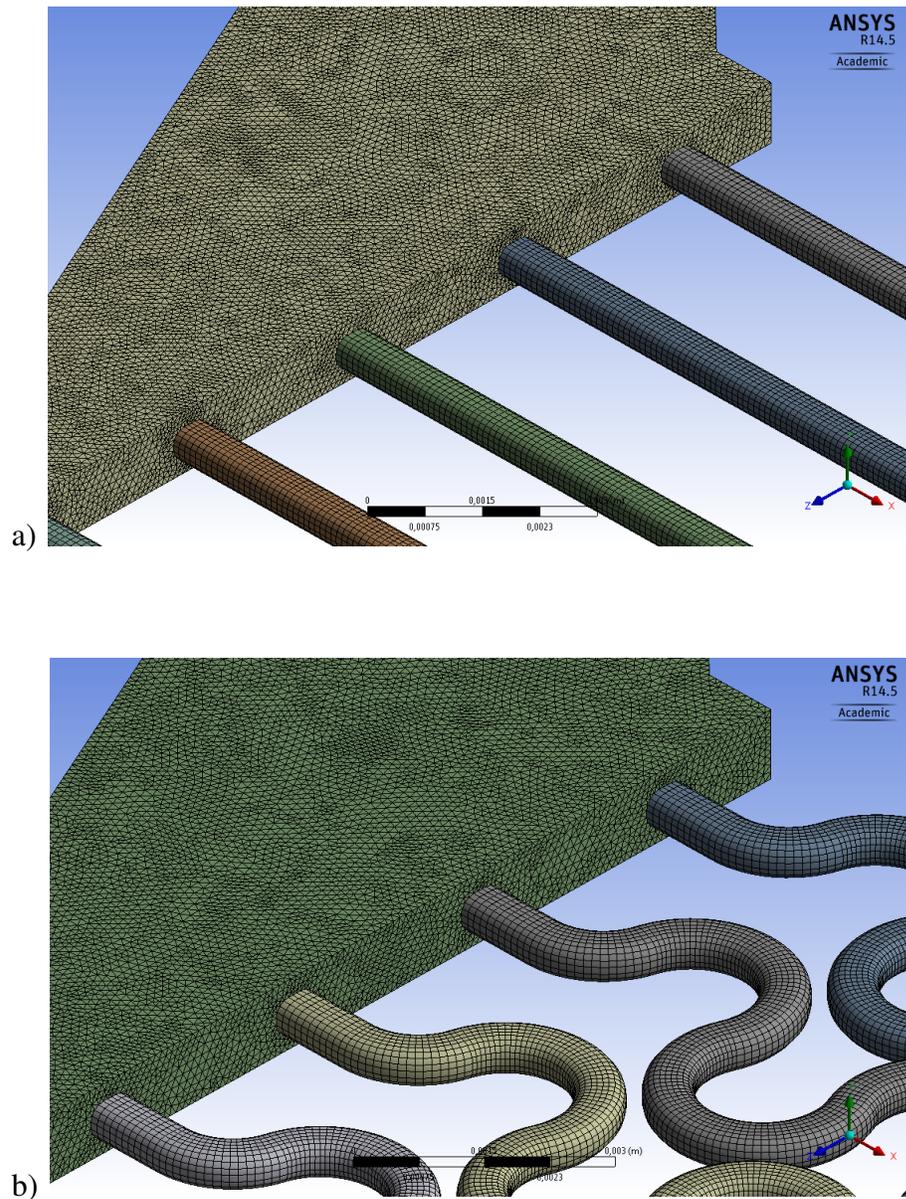
**Figura 4.3.** Malha numérica dos *designs* estudados. a) microcanais em paralelo e distribuidor na posição lateral da placa; b) microcanais em paralelo e distribuidor na posição central da placa.



**Figura 4.4.** Malha Numérica dos *designs* estudados. a) microcanais em *zig-zague* e distribuidor na posição lateral da placa; b) microcanais em *zig-zague* e distribuidor na posição central da placa.

As malhas numéricas no código ANSYS CFX® são geradas automaticamente no *CFX-Mesh* atribuindo-se valores ao parâmetro *Default Body Spacing* e *Default Face Spacing*, que definem a maior e menor dimensão de um elemento na malha. Uma boa prática é atribuir valores que variam de 1 a 5 % da maior dimensão da geometria.

Na Figura 4.5, pode-se observar o refinamento da malha feito na região de entrada do fluxo (distribuidor) tanto para os microcanais em paralelo e *zig-zague*. Esse refinamento foi feito ao longo de todo o microcanal.



**Figura 4.5. Refinamento da malha numérica.**

## 4.5 Resultados e discussão

Para realização desse estudo, as propriedades físicas do vapor da glicerina (Tabela 4.1) foram utilizadas nas simulações. As propriedades físicas apresentadas na Tabela 4.1, foram deduzidas a partir de parâmetros encontrados no simulador ASPEN PLUS disponível no laboratório de pesquisa LOPCA. As propriedades físicas da amostra e os parâmetros de entrada da simulação estão apresentados na Tabela 4.1.

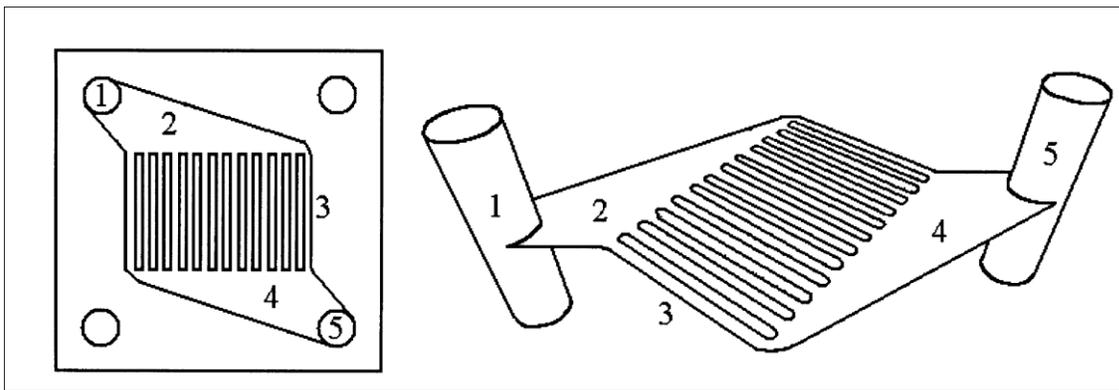
**Tabela 4.1.** Propriedades físicas e termofísicas da glicerina, aço inox e ar.

<b>Glicerina Pura (99,9 %)</b>	
Condutividade Térmica a 25 °C (W/mK)	0,291
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1262
Capacidade calorífica da fase vapor (190 °C) (J/gK)	1,92
Calor de Vaporização (kJ/mol)	64,32
Viscosidade da fase vapor (190 °C)	0,0131
<b>Aço</b>	
Condutividade Térmica (W/mK)	16
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	7854
Capacidade calorífica (J/kgK)	468
<b>Ar</b>	
Condutividade térmica (W/cm.K)	0,00026
Densidade específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,00116
Calor específico (J/kg.K)	1007

Para os 4 projetos de microrreatores estudados, o fluxo de entrada variou de  $1 \times 10^{-8}$  a  $5 \times 10^{-6}$  Kg/s. O fluxo de entrada foi definido a partir de testes preliminares. Sendo estes testes realizados da seguinte maneira, uma massa conhecida de glicerina foi irradiada pelo laser de CO<sub>2</sub> durante intervalos de tempo definidos. Desta forma definiu o fluxo de massa

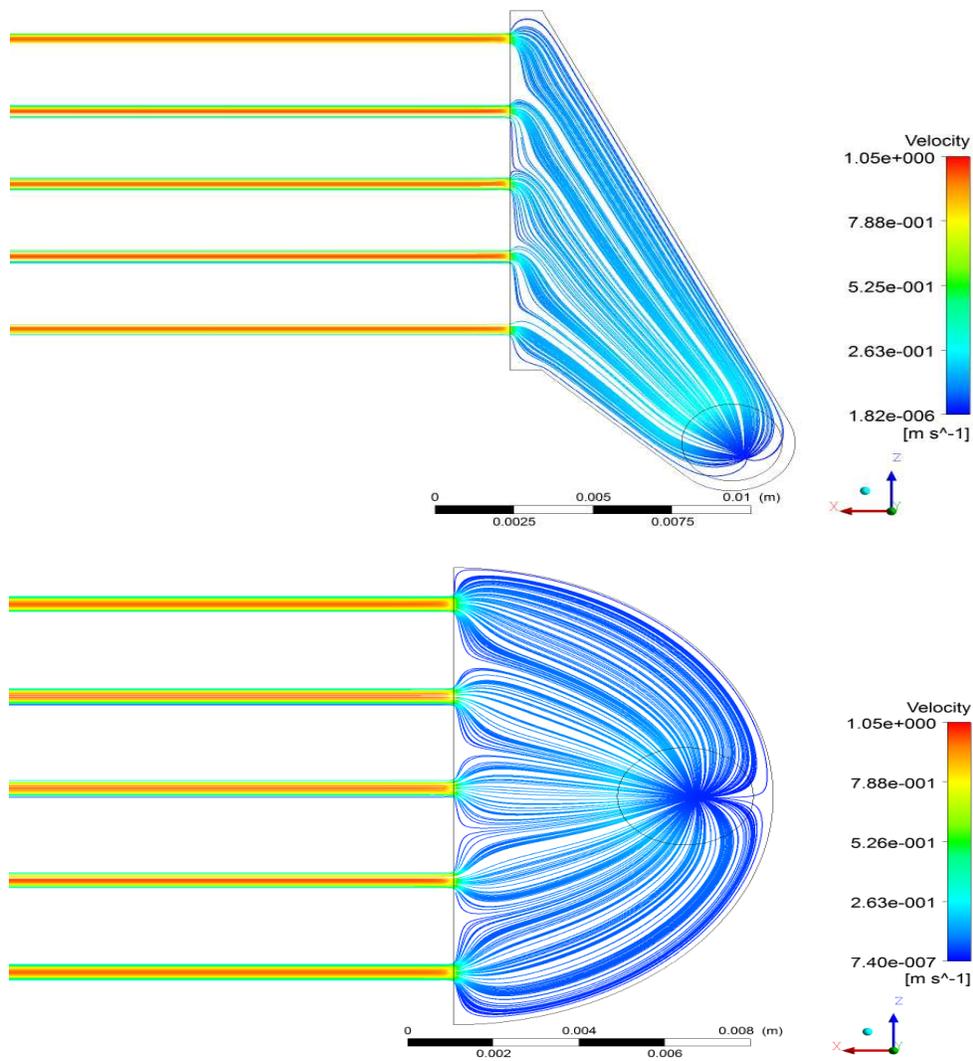
em Kg/s. A saída do gás foi definida com pressão de 0 Pa, uma vez que se desconhece o campo de velocidade, no entanto a pressão de referência do sistema foi definida a 1 atm. As paredes tem uma condição de não escorregamento, ou seja, é considerado que o perfil de velocidade é desenvolvido próximo à parede devido aos efeitos de contato. Foi assumido ainda regime isotérmico com temperatura estabelecida em 190 °C, sem reações químicas e com escoamento puramente laminar.

Para o estudo da distribuição de velocidade e fluxo de massa no interior do microrreator (microcanais), o microrreator foi dividido em 5 partes: entrada, câmara de entrada, microcanais, câmara de saída e saída, como apresentado na Figura 4.6.

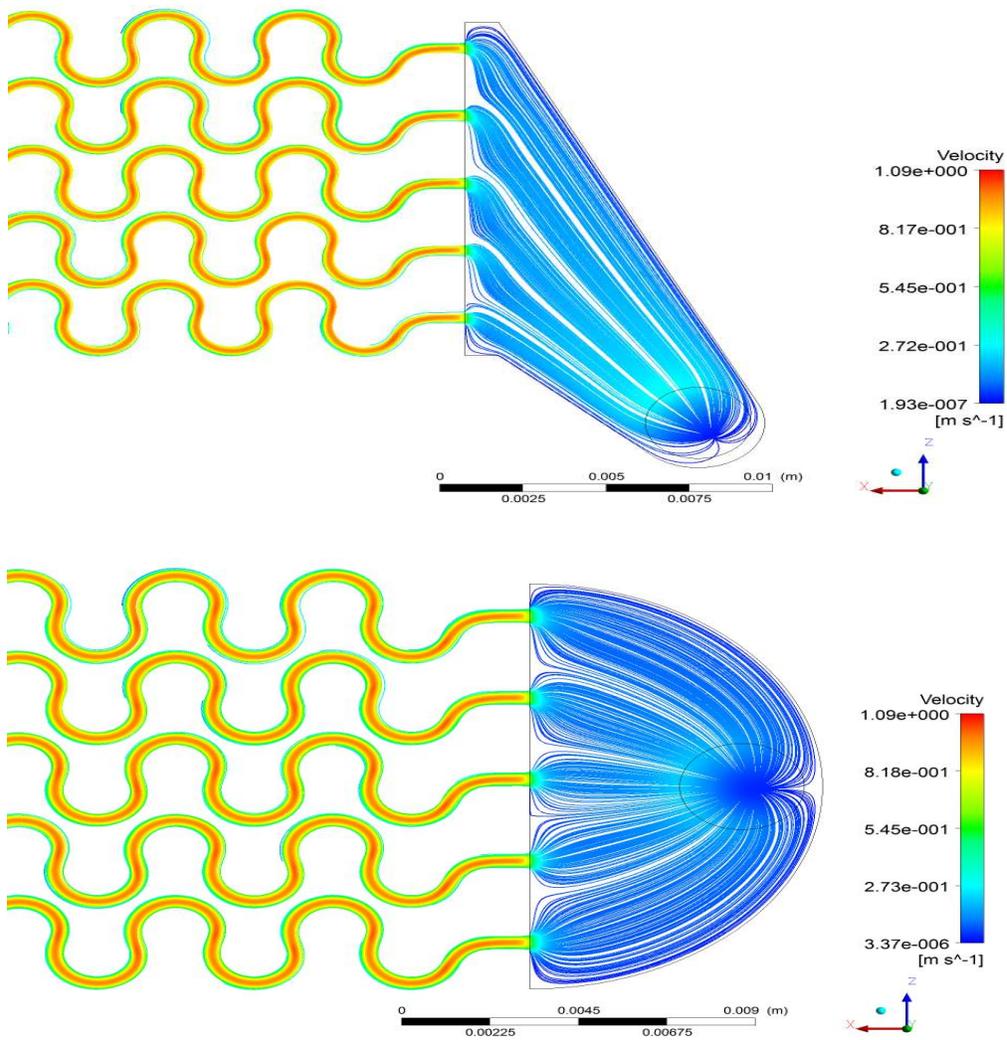


**Figura 4.6.** Microestrutura interna do microrreator: (1) entrada; (2) entrada da câmara; (3) microcanais; (4) saída da câmara e (5) saída. Fonte: COMMENGE *et al.* (2002).

Nas Figuras 4.7 e 4.8 estão apresentadas as imagens do fluxo de massa no microrreator.



**Figura 4.7.** Fluxo de massa na entrada e nos microcanais em paralelo.



**Figura 4.8.** Fluxo na entrada e nos microcanais em *zig-zague*.

Fazendo uma análise qualitativa das imagens das linhas de fluxo de massa (Figuras 4.7 e 4.8), os 4 designs estudados apresentaram um fluxo de massa laminar na região de entrada dos microcanais, onde não há formação de vórtices.

De acordo com COMMENGE *et al.*, (2002), para se verificar o regime de escoamento nos microcanais, o número de Reynolds ( $Re$ ) foi avaliado seguindo a Equação 4.8. Para um regime de escoamento hidrodinâmico ser considerado laminar, o número de Reynolds ( $Re$ ) precisa ser inferior a 2000.

Para os cálculos, o diâmetro hidráulico,  $d_h$ , considerado foi de 600  $\mu\text{m}$ , a viscosidade e densidade são as mesmas utilizadas na Tabela 4.1 e a velocidade de 0,02 a 5 m/s. Os valores resultaram em número de Reynolds ( $Re$ ) inferior a 2000, confirmando o regime de escoamento laminar.

$$\text{---} \quad (4.8)$$

Onde,  $\rho_{gas}$  é a densidade do gás,  $v_{gas}$  é a velocidade do gás,  $\mu_{gas}$  é a viscosidade dinâmica e  $d_h$  é o diâmetro hidráulico do microcanal e é definido, como na Equação 4.9:

$$\text{---} \quad (4.9)$$

Embora a avaliação das imagens das linhas de fluxo permita verificar a uniformidade do fluxo para escolha da melhor geometria, ela é ainda uma análise bastante qualitativa sobre a distribuição do fluxo nos microcanais. Desta forma, DESLMAN *et al.* (2004) sugerem uma forma de quantificar essa qualidade nos modelos fluidodinâmicos por meio do cálculo do desvio padrão relativo ( ) a partir dos fluxos de entrada em cada um dos microcanais.

Segundo DELSMAN *et al.* (2004), alta transferência de massa e calor em microrreatores compostos por placas com microcanais, possibilita um alto rendimento dentro de um volume pequeno, ressaltando o conceito de intensificação de processos. No entanto, a combinação de um alto rendimento em um pequeno volume irá resultar em velocidades elevadas no interior dos microcanais, o que também pode causar uma alta pressão e uma distribuição desigual do fluxo entre os microcanais individuais. Portanto, para uniformidade da distribuição do fluxo, usa-se o desvio padrão relativo ( ). A Equação 4.10, mostra a forma aplicada neste trabalho que foi baseada nas velocidades de entrada, considerando a velocidade medida sobre o ponto central de todos os microcanais.

$$\frac{v_m}{v_r} = \frac{1}{n} \quad (4.10)$$

Onde,  $v_m$  é velocidade média por canal,  $v_r$  é a velocidade real por canal e  $n$  é o número de canais na placa.

Assim, um aumento no desvio padrão relativo, confere uma distribuição de fluxo menos uniforme ao longo dos microcanais. A uniformidade do fluxo também está demonstrada na Tabela 4.2, onde o desvio padrão relativo ( ) é muito baixo, na ordem de 1 %.

**Tabela 4.2:** Valores do desvio padrão relativos ( ) para os 4 modelos estudados.

Paralelo_M1		Paralelo_M2		Zig-Zague_M1		Zig-Zague_M2	
Fluxo (Kg/s)	( ) (%)						
1E-08	1,09	1E-08	0,96	1E-08	0,22	1E-08	0,07
5E-08	1,08	5E-08	0,94	5E-08	0,21	5E-08	0,08
1E-07	1,04	1E-07	0,90	1E-07	0,19	1E-07	0,08
5E-07	0,78	5E-07	0,62	5E-07	0,15	5E-07	0,11
1E-06	0,76	1E-06	0,44	1E-06	0,44	1E-06	0,09
5E-06	1,48	5E-06	0,57	5E-06	1,29	5E-06	0,26

Pode-se notar a partir do cálculo do desvio padrão relativo ( ) (Tabela 4.2), que os 4 projetos de microrreatores propostos são adequados para trabalhar com o escoamento da glicerina. O modelo de placa em zig-zague com entrada e entrada de câmara (distribuidor de fluxo) localizado na parte central do distribuidor apresentou o menor desvio padrão relativo entre as velocidades de entrada dos microcanais.

## 4.6 Conclusões

O objetivo deste Capítulo foi a aplicação do modelo fluidodinâmico para descrever o comportamento do gás no microrreator para 4 projetos diferentes, a fim de encontrar a geometria mais favorável à uniformidade do fluxo entre os microcanais.

Os estudos de diferentes projetos de microrreatores realizados através da Fluido Dinâmica Computacional, fazendo uso de volumes finitos, implementados na plataforma ANSYS, permitiu avaliar os 4 projetos de microrreatores propostos e desenvolvidos. Analisando a distribuição de velocidade, os 4 projetos estudados apresentaram um fluxo laminar, onde não há formação de vórtices. A partir do estudo do desvio padrão nas velocidades de entrada do fluido, todos os projetos desenvolvidos apresentaram resultados positivos. O modelo de placa em *zig-zague* com entrada e entrada de câmara localizado na parte central do distribuidor apresentou o menor desvio padrão relativo entre as velocidades de entrada dos microcanais.

O estudo do comportamento fluidodinâmico no microrreator foi muito importante, pois foi possível conhecer o padrão de fluxo de massa nos compartimentos de distribuição (entrada), microcanais e coleta (saída) dos gases. Além disso, esse estudo permitiu visualizar resultados que normalmente não podem ser obtidos ou medidos por outros meios, especialmente em se tratando da escala dos microrreatores. Foi importante, também, para se conhecer a ferramenta utilizada – simulador CFD – essa mesma ferramenta será útil para estimar a geração de calor na glicerina, a partir da irradiação da glicerina com laser de CO<sub>2</sub>, apresentado posteriormente, no Capítulo 6. Contudo, neste trabalho, o modelo de microrreator com microcanais internos apresentado não será aplicado, pois de acordo com o objetivo principal da Tese - produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina aplicando o laser de CO<sub>2</sub> - a radiação do laser deverá atingir diretamente a superfície da amostra (glicerina). O estudo fluidodinâmico dos microcanais será utilizado na construção do microrreator que será aplicado em trabalhos futuros. O microrreator composto por microcanais poderá ser acoplado a saída dos gases do microrreator desenvolvido nesta Tese (utilizando laser de CO<sub>2</sub>), visando intensificar o processo de degradação da glicerina e produção dos gases de interesse. Desta forma, no Capítulo 5 será

apresentado o projeto do microrreator com o formato tubular. O microrreator com formato tubular foi escolhido, pois nesta configuração a radiação do laser de CO<sub>2</sub> será aplicada diretamente na massa de glicerina.



## ***CAPÍTULO 5***

### ***Fabricação do Microrreator para Produção de Hidrogênio e Gás de Síntese por Radiação via laser***

#### **5. FABRICAÇÃO DO MICRORREATOR PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE POR RADIAÇÃO VIA LASER**

Neste capítulo, as especificações detalhadas em relação ao projeto, protótipo, fabricação e montagem do microrreator para produção de hidrogênio e gás de síntese, bem como, os métodos e equipamentos utilizados para o desenvolvimento, serão descritas.

Tendo em vista o objetivo principal da Tese - produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina aplicando o laser de CO<sub>2</sub>, neste capítulo sugere-se o desenvolvimento de um dispositivo (microrreator) que possa armazenar a amostra e os produtos formados, durante a reação, ou seja, um microrreator hermético. Desta forma, o dispositivo apresentado, a seguir, é diferente dos projetos apresentados no Capítulo 4, pois neste trabalho a radiação laser utilizada foi pontual (localizada) na superfície da amostra.

##### **5.1 Projeto do Microrreator**

O procedimento experimental da degradação térmica (pirólise) da glicerina na ausência de oxigênio, de acordo com o projeto, se caracteriza em fazer irradiar um feixe laser de CO<sub>2</sub> sobre a superfície da glicerina com a finalidade de quebrar as moléculas através do uso da elevada energia gerada pelo sistema laser de CO<sub>2</sub>. Elevadas temperaturas em curtos períodos de tempo (fração de segundos), fazem do laser uma ferramenta útil tornando possível um aquecimento rápido e controlado de uma região específica.

De acordo com a discussão apresentada, foi idealizado um dispositivo como sendo um tubo na vertical, onde na parte superior está alocado a lente de seleneto de zinco (ZnSe), que funciona como uma janela, que permite a passagem da radiação laser de CO<sub>2</sub>, pois é um material transparente para o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub> (10,6 μm).

O modelo físico investigado, apresentado na Figura 5.1, possui a geometria baseada no trabalho de ARIZA (2012) e é composto por três partes principais, parte inferior - base com porta amostra, tubo vertical com porta lente, localizado na parte superior do tubo e tampa para vedação.



**Figura 5.1.** Modelo físico do microrreator estudado.

Para se obter um projeto adequado ou com maior potencial de uso do microrreator, testes iniciais foram realizados em um reator *laser cracking* disponível no laboratório LOPCA, como apresentado na Figura 5.2. As especificações detalhadas em relação ao projeto e montagem do reator e condições experimentais de operação do processo de degradação térmica da glicerina via incidência do laser de CO<sub>2</sub>, utilizando o reator *laser cracking*, serão apresentadas a seguir.

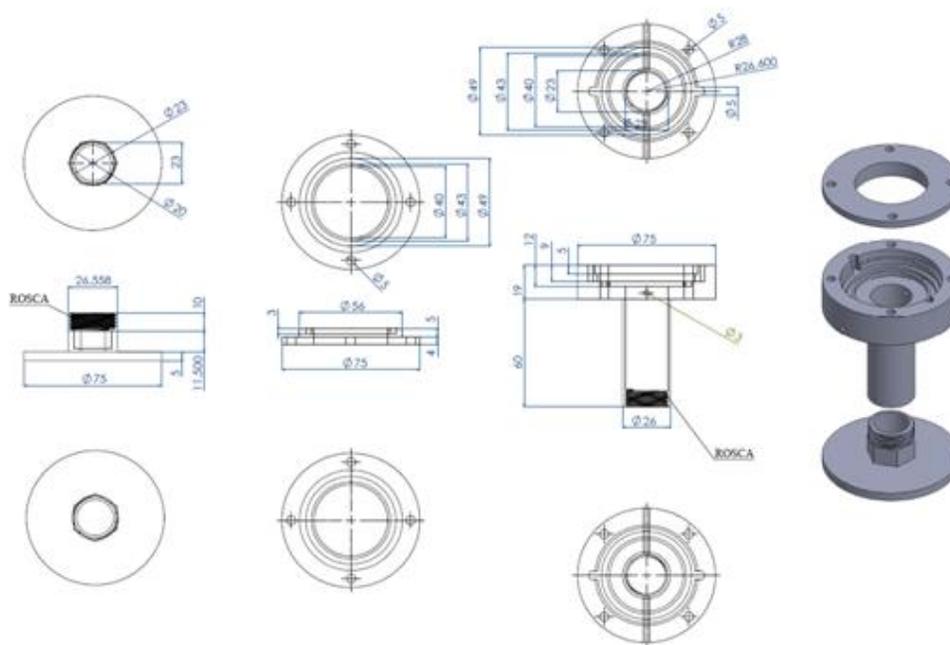


**Figura 5.2.** Reator *laser cracking*.

O *laser cracking* tem sido utilizado em procedimentos de craqueamento de frações pesadas de petróleo (processo patenteado por MACIEL FILHO *et al.*, 2011, INOVA-UNICAMP). Esse reator foi projetado e construído numa forma cilíndrica como mostrado na Figura 5.2. A base do reator é de aço inox com uma válvula que controla a entrada de gás de purga na parte inferior (1). Uma parte cilíndrica de vidro boro-silicato com um diâmetro interno de 8,0 cm e uma altura de 4,5 cm está encaixada na parte superior da base metálica, totalmente hermética impossibilitando a saída dos produtos (2) (gases e líquidos). Na parte superior do corpo de vidro, há uma peça cilíndrica de Nylon (3) (diâmetro de 12,5 cm e um comprimento de 3 cm) que funciona como tampa, a qual contém em sua parte interior uma lente de seleneto de zinco (4) (diâmetro de 5,08 cm e espessura de 3,5 mm). Este é um material transparente ao comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub> permitindo a passagem do feixe sem alterar as propriedades do laser (potência, diâmetro do feixe e/ou velocidade de varredura). Uma cruzeta encontra-se na parte superior do reator e na saída de topo um medidor de pressão (5) será colocado; na saída de fundo foi instalada uma válvula para a saída do gás de purga (6) e, por último, na saída lateral encontra-se uma válvula para controlar fluxo dos gases da reação (7) para um *bag* coletor de gases (volume de 500 mL (6" X 6") com septo simples de polipropileno da marca SKC Tedlar®). Para utilização desse reator na pirólise, será adaptado na saída de gases da reação (7) um condensador com a finalidade de coletar os condensáveis da reação, inclusive a glicerina, caso tenha sido vaporizada e não degradada.

Os testes iniciais realizados no reator *laser cracking* permitiram verificar que no momento da incidência do laser de CO<sub>2</sub> na glicerina, uma fase gasosa formou-se em grande quantidade. Essa fase foi coletada em sacos, os chamados *bags* e analisada através da técnica de cromatografia gasosa. Os produtos gasosos produzidos nos testes preliminares mostraram a presença de hidrogênio e CO que são os produtos de interesse. Além dos produtos gasosos, formou-se uma fase líquida, pois ao abrir o reator percebeu-se visivelmente a presença de gotículas nas paredes. Portanto, a radiação produzida a partir do laser de CO<sub>2</sub> foi capaz de vaporizar e quebrar as moléculas de glicerina.

As dimensões do microrreator foram definidas de acordo com os testes preliminares. A partir da pesagem da amostra de glicerina antes e após a irradiação, e do máximo diâmetro do feixe de laser (1 cm), foi possível determinar o tamanho do porta-amostra, sendo o diâmetro de 2 cm. A altura do tubo vertical foi definida de acordo com a distância máxima da saída do laser até a amostra. A altura é de 6 cm. Já a altura da base até a janela de seleneto de zinco é de 10 cm, sendo o corpo do reator e a base toda em aço inox. O desenho e dimensionamento do microrreator foi feito utilizando o programa SolidWorks. A Figura 5.3 apresenta o dimensionamento do microrreator e o desenho 3D.



**Figura 5.3.** Dimensões do microrreator geradas a partir do programa SolidWorks.

## 5.2 Fabricação do Protótipo do Microrreator

O objetivo desta etapa é apresentar, propor e avaliar o potencial da técnica de prototipagem rápida como forma de se fabricar microrreatores diretamente em metal, ou outro material, se for o caso, a partir de modelos CAD, bem como avaliar se o modelo de microrreator pode ser fabricado pela técnica proposta.

Para fabricação do protótipo do microrreator, foi usado o sistema de prototipagem rápida e impressão 3D para gerar o protótipo (molde) do microrreator. A matéria-prima utilizada na fabricação desse protótipo foi uma mistura de gesso e resina.

A escolha da fabricação do protótipo antes da fabricação do microrreator definitivo foi para verificar se o modelo desenvolvido era adequado, com um custo relativamente baixo. A máquina de prototipagem rápida que faz uso da mistura de gesso e resina, assim como a de metal, também esta disponível no LOPCA.

### 5.2.1 Prototipagem Rápida

A prototipagem rápida é uma tecnologia que possibilita produzir modelos e protótipos diretamente a partir do modelo 3D (obtido por um sistema CAD, por digitalização ou por tomografia computadorizada). Ao contrário dos processos de usinagem, que subtraem material da peça em bruto para se obter a peça desejada, os sistemas de prototipagem rápida geram a peça a partir da união gradativa de líquidos, pós ou folhas do material. Camada por camada, a partir de seções transversais da peça obtidas a partir do modelo 3D, as máquinas de prototipagem rápida produzem peças em plásticos, madeira, cerâmica ou metais (JARDINI *et. al.*, 2008).

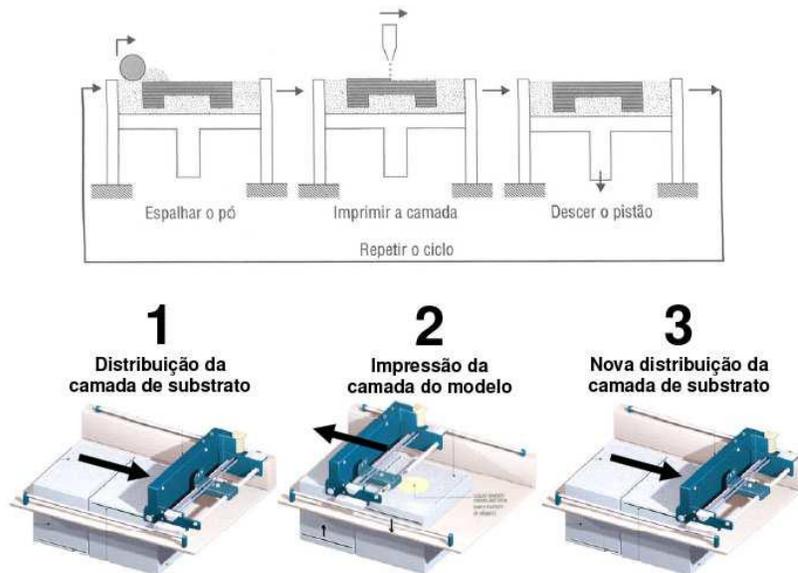
### *5.2.1.1 Princípio da Prototipagem Rápida*

O protótipo de um produto ou componente é parte essencial no seu processo de desenvolvimento, pois possibilita que a análise de sua forma e funcionalidade seja feita numa fase anterior a produção de ferramental definitivo. Historicamente, as representações físicas dos produtos (ou simplesmente protótipos) vêm sendo utilizadas desde a antiguidade, evoluindo de manuais, ainda bastante utilizadas, para protótipos virtuais nos anos 80, com a disseminação dos sistemas CAD tridimensionais, e mais recentemente com os protótipos rápidos. A prototipagem rápida pode ser definida com um processo de fabricação através da adição de material em forma de camadas planas sucessivas, isto é, baseado no princípio da manufatura por camada. Esta tecnologia permite fabricar componentes (protótipos, modelos, etc.) físicos em três dimensões (3D), com informações obtidas diretamente do modelo geométrico gerado no sistema CAD, de forma rápida, atualizada, e totalmente flexível (VOLPATO, 2007).

O processo inicia com o modelo 3D no CAD sendo “fatiado” eletronicamente, obtendo-se curvas de níveis 2D que definirão, em cada camada, onde existe ou não material a ser adicionado. Estas camadas são então processadas sequencialmente, gerando-se a peça física através do empilhamento e aderência das mesmas, iniciando na base e indo até o topo da mesma. Implementações práticas da fabricação por camadas para as necessidades atuais de manufatura tornaram-se possíveis, devido à integração de processos tradicionais de manufatura, tais como a metalurgia do pó, extrusão, solda e usinagem por controle numérico computadorizado (CNC), a diversas outras tecnologias acessórias mais recentes, tais como controles de movimento de alta precisão, novos materiais, sistemas de impressão a jato de tinta, tecnologias laser, entre outras. Tal interação é a base dos diversos sistemas de prototipagem rápida atualmente disponíveis no mercado (VOLPATO, 2007).

O princípio de funcionamento do processo 3DP da Z Corporation é descrito por CHEUNG (2001) como a técnica que se refere a uma classe inteira de equipamentos que usam a tecnologia de jato de tinta (Figura 5.4). Os protótipos são construídos sobre uma plataforma situada num recipiente preenchido com pó a base de gesso ou amido. Um cabeçote de impressão por jato de tinta imprime seletivamente um líquido aglomerante que

liga o pó nas áreas desejadas. O pó que continua solto permanece na plataforma para dar suporte ao protótipo que vai sendo formado. A plataforma é ligeiramente abaixada, adiciona-se uma nova camada de pó e o processo é repetido.



**Figura 5.4.** Diagrama esquemático do processo 3DP da Z Corporation (adaptado de VOLPATO, 2007 e ZCORP, 2007).

Para VOLPATO (2007), diferentemente das tecnologias anteriores, a tecnologia 3DP não utiliza laser para processar o material em forma de pó. Neste processo, o material é agregado por um aglomerante depositado por impressão tipo jato de tinta. Um rolo espalha e nivela o material e a cabeça de impressão deposita o aglutinante de acordo com a geometria 2D da camada sendo processada. Este processo também não requer estrutura de suporte, pois o material ao redor da peça não processado atua como suporte natural. Adicionalmente, varias peças podem ser fabricadas empilhadas em uma operação. Aparentemente, não há limitação quanto aos materiais que podem ser utilizados neste processo, sendo comum a utilização de cerâmica, metal, polímero, gesso e material a base de amido. O aglomerante deve ser desenvolvido especificamente para cada tipo de pó.

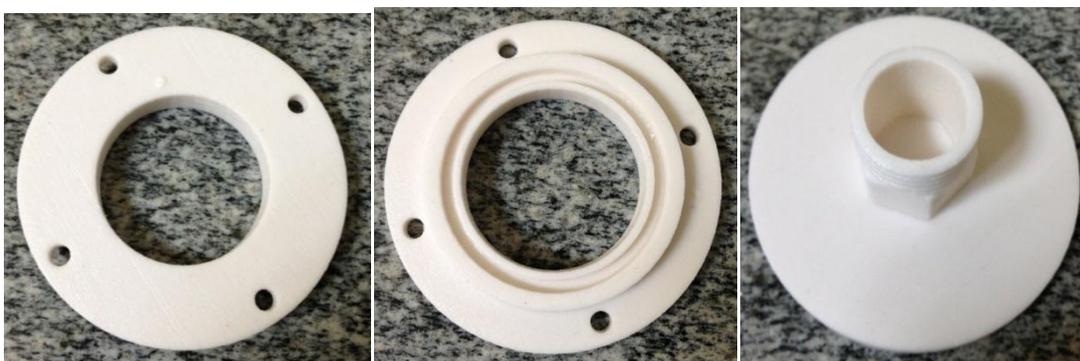
Nas Figuras 5.5 e 5.6, estão apresentadas as imagens do protótipo do microrreator fabricado a partir da prototipagem rápida e impressão tridimensional (3DP). Como citado acima, o protótipo foi fabricado a partir da impressão 3D do desenho gerado no programa

SolidWorks. A máquina ZCorp encontra-se disponível no laboratório de pesquisa LOPCA. Na Figura 5.5, a primeira imagem da esquerda para direita, está apresentada a imagem tirada da parte superior do microrreator, para mostrar o local onde fica localizada a lente. Pode-se ver também na segunda imagem, a entrada para o gás de arraste, que foi projetada para impedir que qualquer produto da reação ficasse depositado na lente. Por último, tem-se na Figura 5.5 a imagem do tubo do microrreator.



**Figura 5.5.** Imagens do protótipo do microrreator fabricado a partir da prototipagem rápida e impressão tridimensional (3DP).

Na Figura 5.6 estão apresentadas as imagens da tampa (primeira e segunda imagem da esquerda para direita) e do fundo do microrreator. Está última funciona também como porta amostra.



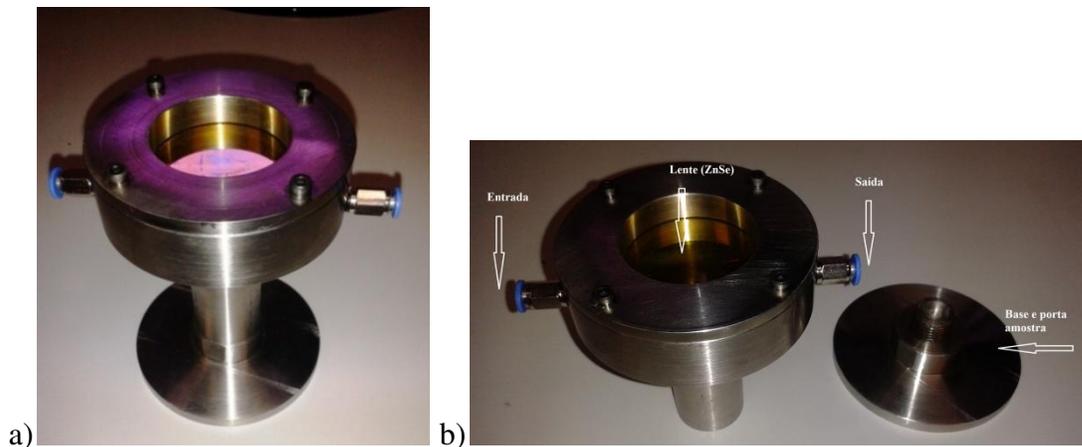
**Figura 5.6.** Imagens da tampa e da base do microrreator fabricado a partir da prototipagem rápida e impressão tridimensional (3DP).

A partir da avaliação do protótipo fabricado apresentado nas Figuras 5.5 e 5.6, pode-se confirmar que o dimensionamento do microrreator estava adequado com o projeto proposto. A técnica de prototipagem rápida/impressão tridimensional (3DP) foram utilizadas na fabricação do protótipo, pois é uma técnica muito precisa. Pode ainda ser destacado que este procedimento apresenta alta velocidade de construção do protótipo, o custo do equipamento e de seus materiais são relativamente baixos. Sendo, portanto útil, para avaliar o dimensionamento e configuração do microrreator para posterior fabricação em metal.

No próximo item (5.3), será apresentado o método de fabricação em metal, bem como as imagens do microrreator já pronto e disponível no laboratório de pesquisa LOPCA.

### **5.3 Fabricação do Microrreator**

Para a fabricação do microrreator, apresentado nas Figuras 5.7 e 5.8, foi utilizada a técnica de usinagem. A usinagem é uma técnica muito conhecida e utilizada, pois possui um baixo custo de produção e permite a fabricação de peças com uma precisão que chega a ser tão pequena quanto a 1 *mícron*. Os métodos subtrativos de usinagem, torneamento e fresa, criam modelos físicos por meio da remoção de material a partir de ferramentas de corte. Na usinagem, a partir de um comando computadorizado são feitos cortes na peça bruta, ou seja, subtraem material da peça em bruto para se obter a peça desejada. O microrreator foi construído em aço inox. A seguir, nas Figuras 5.7 e 5.8 são apresentados imagens tiradas do microrreator já pronto.



**Figura 5.7.** a) Imagem do microrreator propriamente dito; b) Imagem da parte superior onde está localizada a entrada e saída dos gases e a lente.



**Figura 5.8.** Imagem da base do microrreator e porta amostra.

## 5.4 Conclusões

A técnica de prototipagem rápida/impressão 3DP foi muito útil na fabricação do protótipo, pois permitiu a avaliação da estrutura do modelo projetado, antes mesmo da sua fabricação em metal. Essa técnica apresenta uma alta velocidade de construção do protótipo e o custo do equipamento e de seus materiais são relativamente baixos. O microrreator de pirólise foi produzido em aço inox, utilizando a técnica de usinagem, a partir da imagem do desenho realizado no programa SolidWorks.

## ***CAPÍTULO 6***

### ***Abordagem computacional para o processo de degradação: pirólise da glicerina via Laser de CO<sub>2</sub>***

#### **6. ABORDAGEM COMPUTACIONAL PARA O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO: PIRÓLISE DA GLICERINA VIA LASER DE CO<sub>2</sub>**

Neste capítulo, será apresentado o estudo e a simulação da geração de calor na amostra irradiada pelo laser de CO<sub>2</sub>. O principal objetivo deste estudo é identificar a transferência de calor na amostra para controlar a geração de calor e distribuição da temperatura durante a incidência do laser de CO<sub>2</sub> na amostra. Para tanto, os melhores valores das condições de operação de laser (potência do laser, velocidade de varredura do laser e tempo de incidência do laser com a amostra) foram encontrados. Para a realização da abordagem computacional da geração de calor via laser de CO<sub>2</sub>, foi necessário conhecer a propriedade físico-óptica da glicerina chamada de profundidade de absorção óptica da glicerina ( $\delta_1$ ). Propriedade esta de grande importância nas simulações computacionais para obtenção dos perfis de temperatura da glicerina durante a irradiação do laser de CO<sub>2</sub>. A profundidade de absorção óptica foi obtida a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### **6.1 Introdução**

O estudo da degradação térmica (pirólise) usando a radiação a laser, como fonte de calor, foi desenvolvido como uma nova tecnologia para processos de degradação térmica da glicerina (pirólise rápida) para obter produtos de alto valor agregado como hidrogênio e gás de síntese. O uso do laser para tal fim apresenta algumas vantagens em comparação aos

processos convencionais. A aplicação direta do laser sobre a superfície reduz o custo operacional do processo, pois se atingem elevadas temperaturas em curtos tempos com fácil controle local de alta precisão dos parâmetros operacionais do laser sobre a superfície. Hoje em dia, a maior aplicação da técnica de laser encontra-se na indústria manufatureira, especialmente na fabricação de peças metálicas por choque térmico utilizando o laser (YOUJUN *et al.*, 2007). No caso da transformação e/ou degradação térmica ou pirólise rápida da glicerina utilizando laser de CO<sub>2</sub>, não foram encontrados resultados na literatura.

Gradientes de temperatura são gerados na área de incidência do laser de CO<sub>2</sub> na amostra. No caso da degradação da glicerina, os gradientes de temperatura devem ser controlados para evitar que reações indesejadas sejam produzidas.

O laser de CO<sub>2</sub> pode fornecer potências contínuas que vão desde a fração watt (W) nas aplicações científicas até dezenas de quilowatt (KW). Pode também fornecer pulsos intensos muito rápidos de alguns milijoules (mJ), e até alguns quilojoules (kJ) (BARBOSA, 2010). Os conhecimentos de potência, de tempo de incidência do laser e do calor gerado na amostra (reação), obtidos através das simulações, são essenciais para se determinar a possibilidade de aplicações de técnicas de manufatura aditiva envolvendo laser de CO<sub>2</sub>.

O software ANSYS foi utilizado para avaliar a geração de calor na amostra durante a incidência do laser de CO<sub>2</sub>. Os resultados foram obtidos utilizando como solução o Método dos Volumes Finitos (MVF) implementado através do *software*. O modelo matemático resolvido por MVF abrange as equações que regem o problema de transferência de calor. Detalhes sobre MVF são apresentados no Anexo 2.

Os dados necessários para a realização das simulações foram obtidos a partir das seguintes técnicas:

- ✓ Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier: por meio dessa técnica, foi possível determinar a quantidade transmitida ou absorvida pelos reagentes no comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub> (943 cm<sup>-1</sup>).

## 6.2 Determinação da profundidade de absorção óptica da glicerina ( $\delta_1$ ).

Quando se utiliza o equipamento laser como fonte de energia, é necessário conhecer e avaliar as propriedades físico-ópticas (coeficiente de absorção óptico –  $\alpha_c$ ) da amostra envolvida. Através de análises utilizando a técnica FTIR é possível conhecer propriedade óptica do material estudado. Estas análises servem para o estudo da absorção de energia exercida pela glicerina, uma vez que é essencial que a glicerina apresente absorção da radiação emitida na região espectral do infravermelho, principalmente na linha de emissão do laser de CO<sub>2</sub> (10,6  $\mu\text{m}$ ). Desta forma, utilizou-se esta medida como parte das características da amostra para a realização das simulações apresentadas neste Capítulo.

Amostras de glicerina com e sem adição de catalisadores foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para amostra de glicerina sem adição de catalisador o equipamento utilizado foi o modelo *Spectrum One - FTIR Spectrometer*, marca *Perkin Elmer*. Essa análise foi realizada no laboratório da Central Analítica instalado no Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Já para as amostras de glicerina com adição de catalisador, foi necessário fazer o uso do equipamento ATR (Nicolet 6700 da Thermo Scientific), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC).

O princípio de operação do equipamento se baseia na comparação, entre dois feixes, realizando a varredura na faixa espectral entre 3500 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , analisando, portanto, a região espectral de interesse, 943  $\text{cm}^{-1}$  (ou 10,6  $\mu\text{m}$ ). O sistema recebe os dois feixes de radiação, e então os compara, analisa e faz a conversão desta análise tanto na forma gráfica quanto na forma numérica.

A profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) é uma propriedade dependente da composição da amostra. Essa grandeza é a distância relativa à superfície, até onde se supõe que o laser de CO<sub>2</sub> é absorvido pelo material.

A profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) pode, então, ser determinada como o inverso do coeficiente de absorção óptico ( $\alpha_c$ ) (equação 6.1). Este, por sua vez, tem

relação com a medida de transmitância da amostra. A transmitância ( $T$ ) de uma amostra é a razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra ( $I_T$ ) e a intensidade da radiação que incide na sua superfície ( $I_0$ ), sendo que esta propriedade depende da espessura  $x$  e do coeficiente de absorção óptico ( $\alpha_c$ ) (BARBOSA 2010; JARDINI, 2001).

$$\delta = \frac{1}{\alpha_c} \quad (6.1)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha_c x} \quad (6.2)$$

Logo o valor da profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) pode ser determinado seguindo a Lei de Beer-Lambert pela equação 6.3:

$$\delta = x / -\log(T) \quad (6.3)$$

### 6.2.1 Preparação das amostras

A amostra de glicerina sem adição de catalisador foi analisada sem ser previamente preparada. Já nas amostras com catalisadores, foi necessária a preparação dos catalisadores antes de serem adicionados na glicerina.

Os catalisadores foram preparados por meio de impregnação da Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) que já estavam previamente calcinados a 600 °C. A técnica utilizada foi a *incipient-wetness* (SANCHES *et al.*, 2010), ou seja, foi preparada uma solução com a concentração desejada para obter 5,1 % em massa do metal (Ni e Cu) no sólido, e toda a massa do suporte foi molhada com a solução. Foi usado nitrato de níquel hexa-hidratado e sal de cobre como precursores. As quatro soluções já preparadas com os metais impregnados foram colocadas na estufa em temperatura de 100 °C para eliminar toda a água e depois calcinada a 550 °C durante duas horas, e identificados como: Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Ni/ $\text{CeO}_2$ ; Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Cu/ $\text{CeO}_2$ .

Após a preparação dos catalisadores foi adicionado 2,5 % (m/m) e 5,0 % (m/m) de cada catalisador nas amostras de glicerina.

### 6.2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados de acordo com a área superficial e diâmetro médio dos poros. Para essa caracterização foram feitas análises através da técnica de Adsorção Química e Adsorção Física, utilizando um equipamento de Adsorção Química e Adsorção Física (ASAP), da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 (Austin, EUA). As medidas de área superficial e tamanho de poros são baseadas na fisiossorção, ou seja, na adsorção e dessorção de gás ( $N_2$ ) na superfície e nos poros da amostra sólida. Durante as análises, as amostras foram aquecidas até 300°C para remoção de gases adsorvidos nas condições atmosféricas e em seguida foram injetadas pequenas quantidades de  $N_2$ . O volume de gás adsorvido foi obtido pela diferença entre o volume adicionado e o volume requerido para preencher o espaço sob pressão de equilíbrio.

O resultado da análise de determinação da área específica e do volume de poros dos catalisadores, é apresentado na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1.** Medida de área superficial e volume de poros para cada amostra.

Catalisador	Área superficial BET ( $m^2/g$ )	Volume de poros ( $cm^3/g$ )
$\gamma-Al_2O_3$	242,75	0,756
Ni/ $\gamma-Al_2O_3$	237,63	0,584
Cu/ $Al_2O_3$	213,97	0,475
CeO <sub>2</sub>	164,32	0,157
Ni/CeO <sub>2</sub>	117,32	0,151
Cu/CeO <sub>2</sub>	105,95	0,148

Como se pode observar, os materiais puros, tanto o óxido de alumínio quanto o óxido de cério, apresentaram uma elevada área superficial, entretanto, após a deposição do

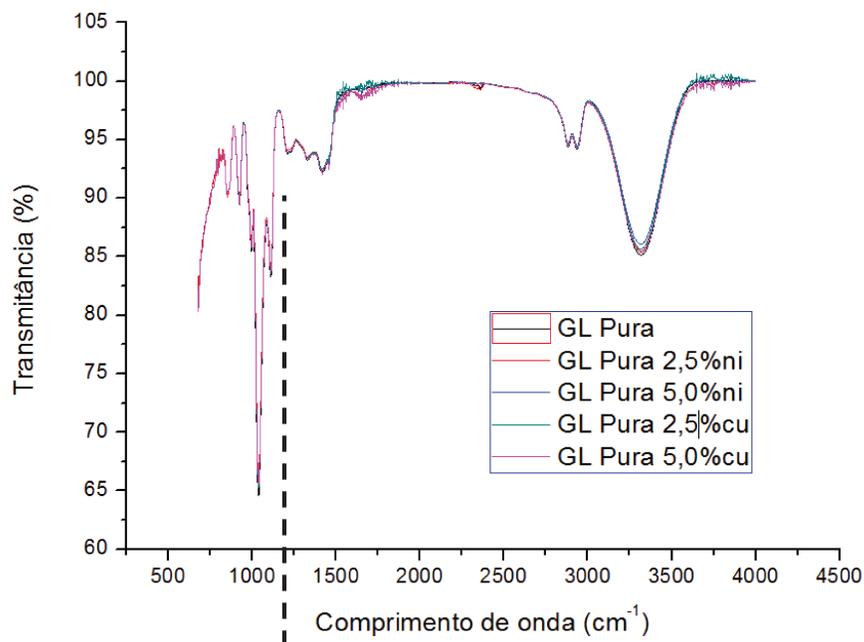
níquel metálico, as áreas BET dos três materiais tiveram uma redução, que para o  $CeO_2$  foi muito maior comparada com o  $Al_2O_3$ . A área superficial do catalisador  $Ni/\gamma-Al_2O_3$ , foi apenas 2,1 % menor do que a área superficial do suporte  $\gamma-Al_2O_3$ , ou seja, a adição do metal  $Ni$  ao suporte não reduziu significativamente a área superficial da  $\gamma-Al_2O_3$ . Para o catalisador  $Cu/\gamma-Al_2O_3$ , essa redução de área superficial foi de 11,9 %. Já no caso do suporte  $CeO_2$  a adição dos metais levou a uma queda bem maior na área superficial do catalisador formado. No caso do catalisador  $Ni/CeO_2$  a redução na área superficial em relação ao suporte foi de 28,6 % e para o catalisador  $Cu/CeO_2$  essa redução de área superficial foi de 35,5 %. Esta redução na área superficial e também no volume de poros pode ser atribuída a dois fatores. O primeiro deles está relacionado com a impregnação do níquel sobre o material de suporte e a posterior calcinação que diminui a área superficial e o volume de poros devido à fixação do  $Ni$  metálico sobre estas estruturas, procedimento este realizado para remover os nitratos e manter somente o metal no catalisador. O segundo fator está relacionado com o método de análise propriamente dito.

De acordo com a área superficial BET dos catalisadores, foram selecionados os catalisadores com maior área superficial, sendo eles:  $Ni/Al_2O_3$  e  $Cu/Al_2O_3$ . Os catalisadores selecionados foram adicionados a glicerina e, em seguida, analisados em FTIR para avaliar a profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) da mistura glicerina + catalisador.

De acordo com a equação 6.3, para determinar o a profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) é necessário conhecer as medidas de transmitância do material e também o espaçamento ( $x$ ) no qual as leituras de transmitâncias foram feitas.

As medidas de transmitância foram feitas em um Aparelho (Nicolet 6700 da Thermo Scientific) no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC). Nesse equipamento de medição ATR, a amostra foi submetida a análise FTIR com espaçamento "x" de 0,001 a 0,004 mm. Já no equipamento *Spectrum One - FT-IR*, os espectros foram obtidos em cela de Cloreto de Sódio ( $NaCl$ ) com espaçamento "x" de 0,056 mm.

Para as amostras analisadas, foram obtidos espectros em transmitância em FTIR na região de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 6.1 apresenta o espectro de absorção da glicerina pura e da glicerina após a adição dos catalisadores, na região do infravermelho na faixa espectral onde se encontra a região de interesse ( $943\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 6.1.** Espectros da radiação infravermelha da glicerina; glicerina + 2,5% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glicerina + 5,0% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glicerina + 2,5% de CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glicerina + 5,0% de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A linha tracejada na Figura 6.1 indica o comprimento de onda em que ocorre a absorção de laser de CO<sub>2</sub>. Nessa linha (943 cm<sup>-1</sup>) foi possível fazer a leitura de transmitância das amostras.

Conhecidas a espessura (x), o coeficiente de absorção óptico ( $\alpha_c$ ) e as transmitâncias (T) das amostras, foi possível determinar a profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) do laser na amostra (Equação 6.3), como consta na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2.** Valores de transmitância, espessura e profundidade de absorção do laser de CO<sub>2</sub> nas amostras de glicerina e glicerina + catalisadores.

	Glicerina	Glicerina + Catalisadores	
Transmitância (%)	18,1	95,9	
x (mm)	0,056	0,001	0,004
$\delta$ (mm)	0,076	0,056	0,226

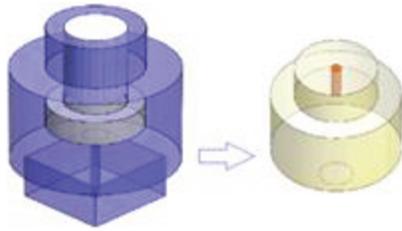
De acordo com a Tabela 6.2 e Figura 6.4, pode-se perceber que a adição dos diferentes catalisadores, na amostra de glicerina, teve a mesma influencia na transmitância do material, e a transmitância foi a mesma para as quatro amostras (glicerina + 2,5% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glicerina + 5,0% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glicerina + 2,5% de CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glicerina + 5,0% de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nas simulações, foi utilizado o valor de profundidade de absorção ( $\delta$ ) igual a 0,076 mm.

### 6.3 Abordagem Computacional

Para conhecer quais são as influencias dos parâmetros do laser de CO<sub>2</sub> (potência, velocidade de varredura, tempo de incidência e calor gerado na amostra - reação), foram realizadas simulações em CFD, utilizando o *software* ANSYS CFX<sup>®</sup>. A solução das equações do modelo foi obtida pelo Método dos Volumes Finitos. O modelo matemático resolvido por MVF abrange as equações que regem o problema de transferência de calor.

Nas simulações foram consideradas como variáveis do laser, a potência, velocidade de varredura e tempo de incidência do feixe de laser na amostra (glicerina). As simulações foram realizadas considerando o modelo CAD obtido a partir do microrreator construído e apresentado no Capítulo 5.

O modelo físico foi assumido com base apenas na região de interesse, base do microrreator ou porta amostra, conforme apresentado na Figura 6.2. Esta suposição foi tomada para reduzir o tamanho da malha, uma vez que a representação de todo o microrreator exigiria um maior número de elementos na malha numérica, além de um alto grau de refinamento nas regiões superiores, o que demandaria maior tempo e esforço computacional para a resolução do problema fluidodinâmico.



**Figura 6.2.** Modelo físico elaborado.

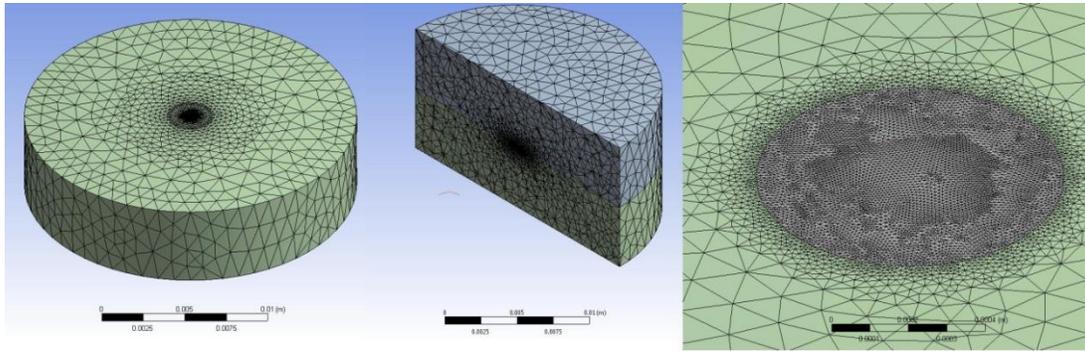
Para definição das condições de contorno o modelo físico foi dividido em 3 domínios.

- Domínio da atmosfera ou gasoso;
- Domínio do fluido (glicerina);
  - Dentro desse domínio foi definido um subdomínio como fonte de energia do Laser de CO<sub>2</sub>.
- Domínio do sólido (estrutura do reator).

### 6.3.1. Malha Numérica

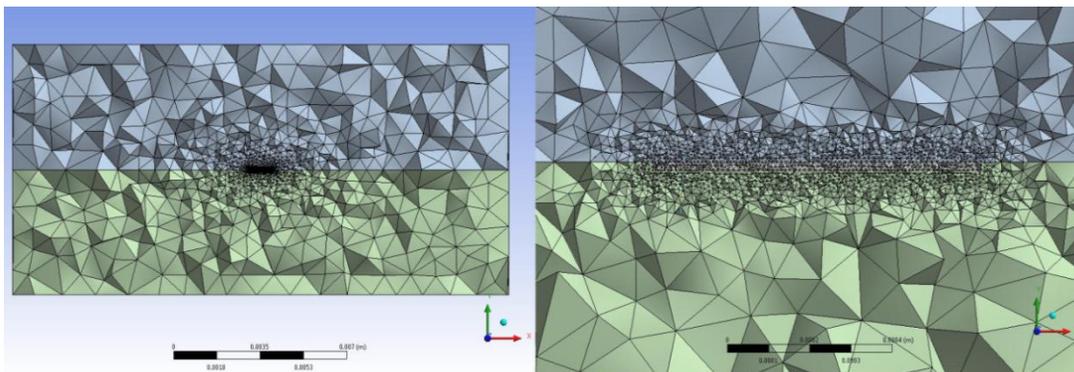
Como descrito no Capítulo 4, a definição da malha numérica é necessária para a simulação. Esta por sua vez deve ser suficientemente refinada para que os resultados desejados sejam alcançados com êxito. A malha numérica empregada nas simulações foi gerada usando o valor 1 mm para o *Default Body Spacing*, 1 mm para o máximo e 0,05 para o mínimo *Default Face Spacing*. O refinamento na área do laser (modelo físico) foi feito atribuindo valores de 0,01 mm para o máximo e 0,005 mm para o mínimo *Default Face Spacing*, e o parâmetro usado foi *Angular Resolution* igual a 12 graus.

A partir desse modelo físico, a malha numérica foi elaborada, a qual apresentou 758.438 elementos e está apresentada nas Figuras 6.3 e 6.4. Estas malhas foram aplicadas nas simulações.



**Figura 6.3.** Malha Numérica da região estudada.

Na Figura 6.4, pode-se observar o refinamento da malha feito na região próxima, onde ocorre a incidência do laser no fluido. Nas regiões mais distantes não foi necessário o refinamento da malha, pois se trata de uma região onde os efeitos do refinamento da malha são menores.



**Figura 6.4.** Vista em corte no plano YX da malha.

### 6.3.2 Análise da transferência de calor

A temperatura transiente gerada durante o processo de degradação térmica é baseada no mecanismo de condução de calor, de complexa solução analítica, sendo necessária a utilização de um método numérico para solucionar o modelo matemático. Hoje em dia, existem vários softwares comerciais que servem de plataformas para a solução de

problemas deste tipo por diversos métodos. Nesse trabalho optou-se pelo software ANSYS CFX 13.0<sup>®</sup> para desenvolver a solução.

O *software* ANSYS CFX 13.0<sup>®</sup> foi utilizado para avaliar a transferência e geração de calor na amostra (glicerina), a partir da incidência do laser de CO<sub>2</sub>, permitindo conhecer o impacto das condições operacionais do laser, como sua potência.

A base da análise térmica realizada pelo modelo desenvolvido no software ANSYS é a equação de balanço de calor obtida a partir do princípio da conservação de energia, levando em conta os fluxos uni, bi e tridimensionais (Equação 6.4) (BARBOSA, 2010):

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (6.4)$$

Para resolução do problema por meio da simulação computacional, primeiramente, foi definido o domínio físico, incluindo a profundidade de absorção óptica ( $\delta_l$ ) na geometria do modelo, em seguida, a geração da grade numérica foi desenvolvida. Assim, a definição de propriedades dos fluidos e todas as condições de contorno foram criadas. Depois disso, o sistema resultante de equações algébricas foi resolvido utilizando métodos iterativos e os resultados – geração de calor e distribuição de temperatura na amostra irradiada pelo laser de CO<sub>2</sub>, foram avaliados. As propriedades termofísicas da glicerina estão apresentados nas Tabelas 6.3.

**Tabela 6.3.** Propriedades termofísicas da glicerina

Condutividade Térmica a 25 °C (W/m.K)	0,292
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1262
Capacidade calorífica a 25 °C (J/kg.K)	2400
Profundidade de absorção óptica ( $\delta_l$ ) (mm)	0,076

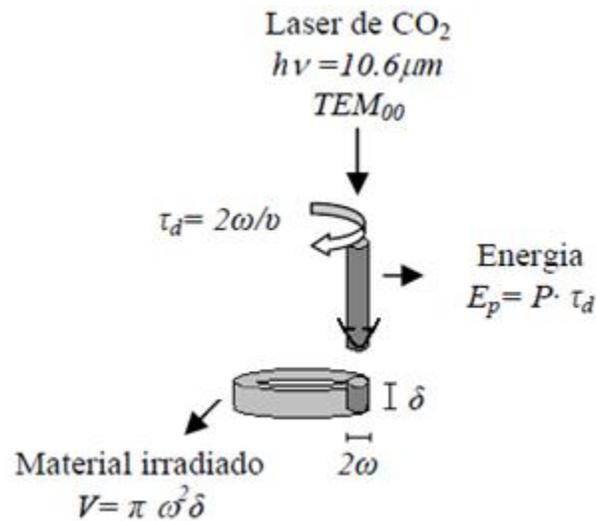
O efeito produzido pelo laser é influenciado por um conjunto de variáveis como: o diâmetro do feixe do laser, velocidade de varredura do laser, intensidade de potência, tempo de interação da radiação laser com a amostra e as propriedades físicas da amostra (condutividade térmica, calor específico, densidade e profundidade de absorção óptica ( $\delta$ )). A fonte de calor do laser foi projetada para gerar calor somente na região irradiada pelo feixe de laser, e a dissipação de calor nas regiões vizinhas foi determinada pelas propriedades físicas da glicerina. A quantidade de calor relativa ao feixe laser é levada em consideração no modelo desenvolvido, através de atribuições de valores apropriados a este termo de geração de calor, como descrito a seguir.

Os valores da geração de calor ( $q$ ) atribuídos durante a modelagem é função da potência ( $P$ ) do laser e do volume ( $V$ ) do material irradiado pelo laser como apresentado as equações 6.5 e 6.6.

$$q = \frac{P}{V} \quad (6.5)$$

$$q = \frac{P}{\pi\omega^2\delta} \quad (6.6)$$

O volume cilíndrico ( $V$ ) considerado no modelo, onde a energia laser é depositada, é função do diâmetro do feixe laser ( $2\omega$ ) e da profundidade de absorção óptica ( $\delta$ ) do material ( $\delta$ ), que corresponde à altura do cilindro (Figura 6.5). Após a incidência do laser, a região atingida pelo feixe recebe alta quantidade de calor, em função do seu pequeno volume. A transferência do calor gerado, de um ponto para outro do material, ocorre por condução (BARBOSA, 2010).



**Figura 6.5.** Representação do modelo físico (BARBOSA, 2010).

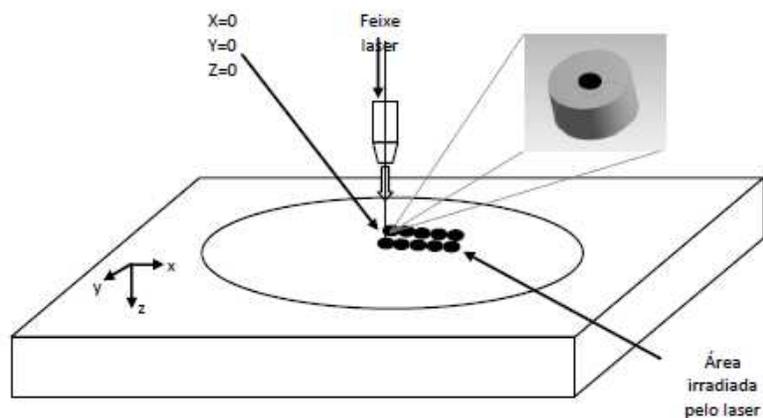
### 6.3.2.1 Distribuição de temperatura

Nos resultados, a geração de calor e o perfil ou distribuição da temperatura na amostra da glicerina foram avaliados de duas maneiras nas simulações. Primeiramente, foi avaliada a incidência do laser de CO<sub>2</sub> de maneira pulsada, considerando a velocidade de varredura do laser, ou seja, a velocidade que o laser de CO<sub>2</sub> levaria para varrer (irradiar) determinada área da amostra de glicerina. Nesta primeira simulação, as variáveis consideradas foram: velocidade de varredura (m/s) e potência do laser (W), de acordo com a Tabela 6.4, sendo a geração de calor e a distribuição de temperatura as variáveis de resposta.

**Tabela. 6.4.** Parâmetros operacionais.

Potência do laser (W)	50
Diâmetro do laser (mm)	0,8
Temperatura inicial (K)	298
Velocidade de varredura (m/s)	0,1 a 1,2

De acordo com ARIZA (2012), a Figura 6.6, mostra um breve esquema da incidência pulsada usando laser para um determinado volume de glicerina. Nesta primeira simulação, a análise de transferência de calor é definida para um só ponto de incidência (tipo pulsado) sobre a superfície do material, onde o tempo de incidência é dependente da velocidade de varredura. O modelo é representado por dois cilindros concêntricos (diâmetro do feixe laser ou diâmetro interno 0,8 mm; diâmetro externo 1,5 mm), sendo o cilindro central o volume irradiado. Para o cilindro central, o termo de geração de calor interno é zero ( $H_{gen}=0$ ) durante o tempo do passo da varredura até o próximo *dwell time*.



**Figura 6.6.** Breve esquema da incidência pulsada usando laser para um determinado volume de glicerina (ARIZA, 2012).

Para o estudo computacional considerando a incidência do laser de CO<sub>2</sub>, como modo pulsado, considerou-se que o laser está percorrendo uma circunferência de raio ( $\omega$ ), e que o tempo que ele fica em contato com o volume é  $t_d$ , este tempo de interação é chamado de *dwell time*:

$$— \tag{6.10}$$

Onde  $V_s$  é velocidade de varredura em m/s.

Em  $t=0$ , a temperatura é igual em todo o material, e está em equilíbrio térmico com o ambiente, portanto:

(6.11)

Na amostra, para  $x,y,z \rightarrow \infty$ , a temperatura da amostra equivale à temperatura ambiente:

(6.12)

Acima da amostra, encontra-se ar. Deve-se, pois, levar em consideração a convecção de calor entre a glicerina e o ar. A transferência de calor por convecção em uma direção é dada pela equação:

—

(6.13)

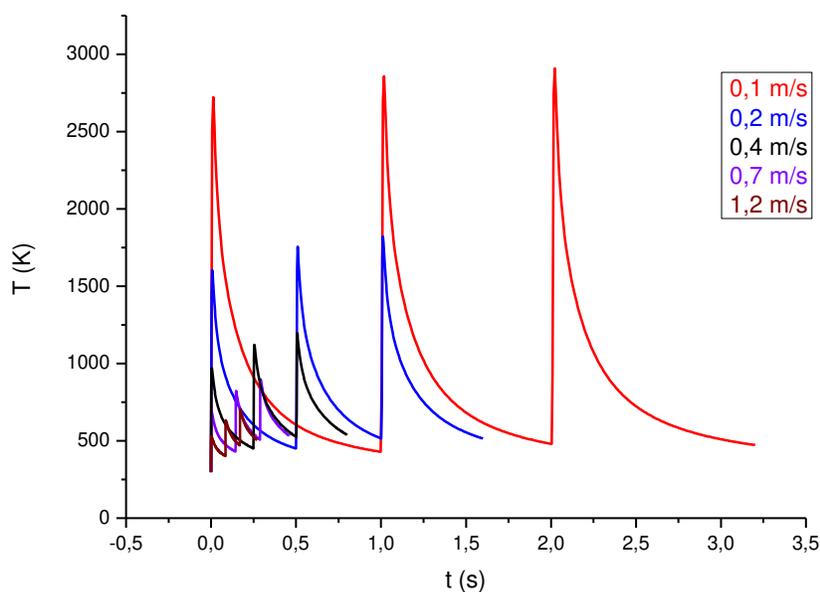
Onde  $h$  é o coeficiente de transferência de calor por convecção.

A glicerina pura foi analisada na simulação. As propriedades termofísicas da glicerina utilizadas na simulação já foram apresentadas na Tabela 6.3 e as propriedades termofísicas do ar e do aço inox são as mesmas utilizadas no Capítulo 4.

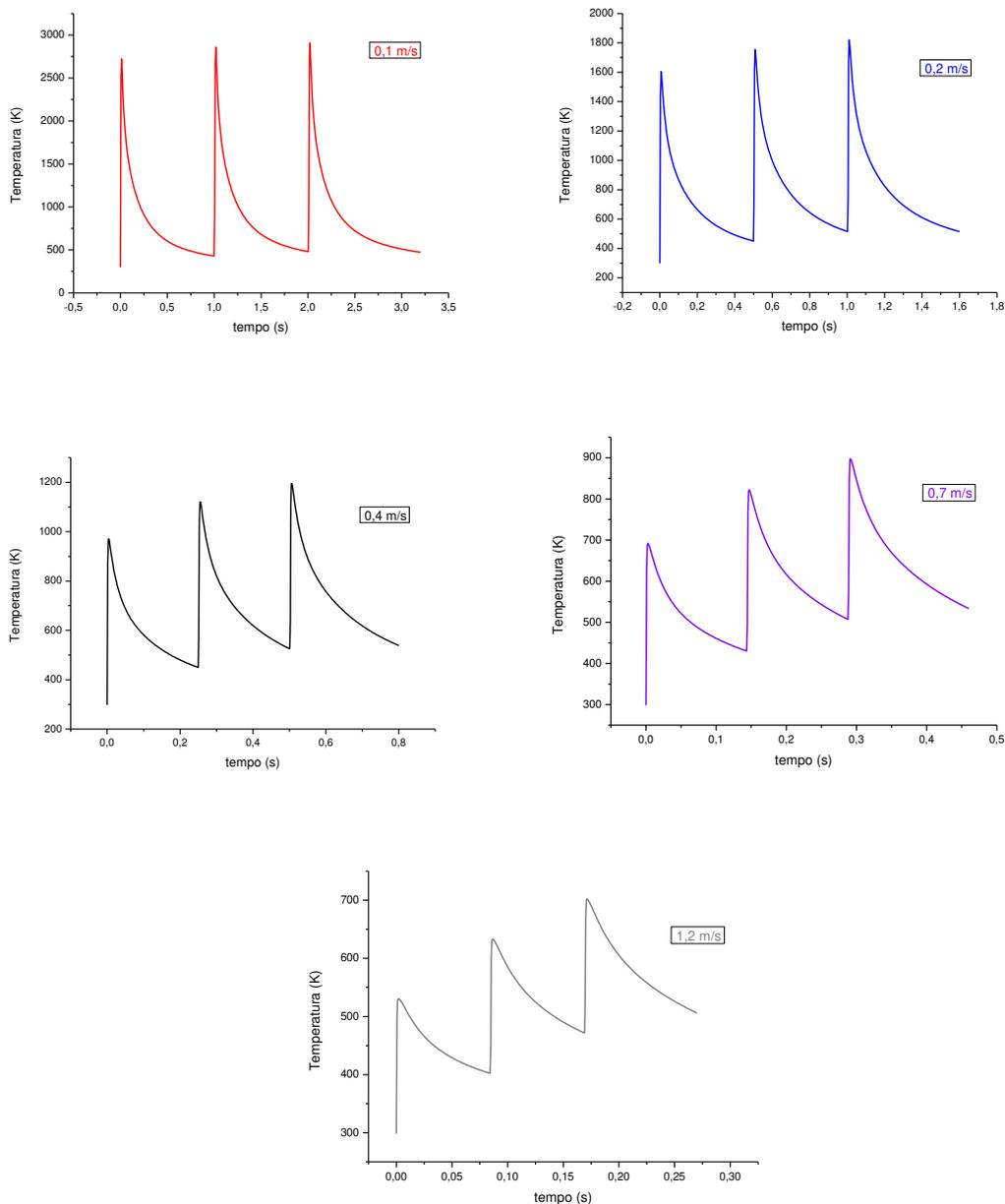
### 6.3.2.2 Resultados

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos na simulação, utilizando potência constante do laser e igual a 50W e velocidade de varredura igual a: 0,1; 0,2; 0,4; 0,7 e 1,2 m/s.

As Figuras 6.7 e 6.8 mostram os gráficos de temperatura (K) *versus* tempo (s) para cada velocidade de varredura. Cada pico representa um pulso. Em todas as simulações foi avaliado o comportamento de três pulsos. O tempo total depende da velocidade de varredura escolhida, bem como o tempo de incidência.



**Figura 6.7.** Gráfico de temperatura (K) *versus* tempo em 5 velocidades de varredura (0,1 m/s; 0,2 m/s; 0,4 m/s; 0,7 m/s; 1,2 m/s).

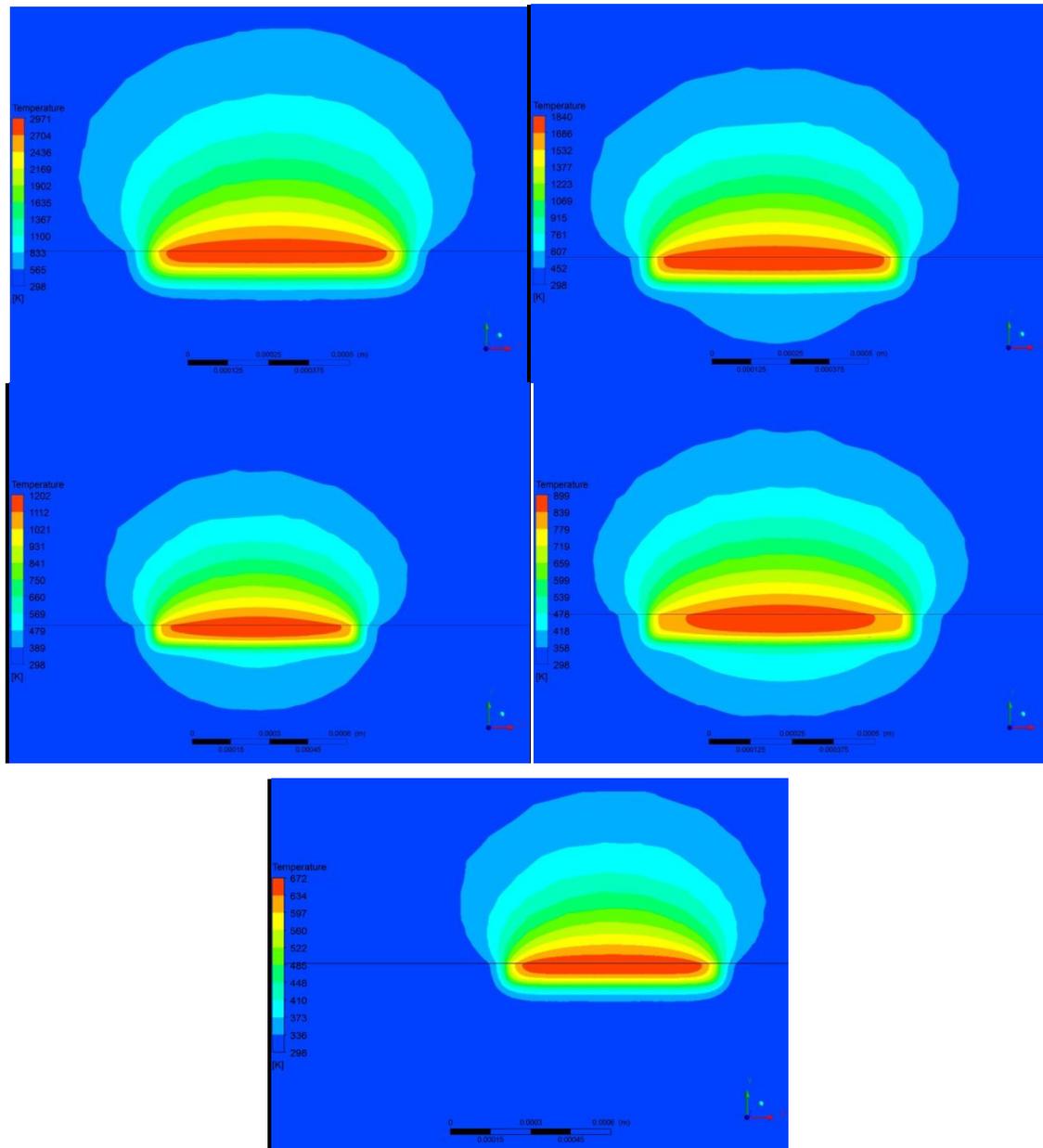


**Figura 6.8.** Gráficos da temperatura *versus* o tempo para três pulsos em diferentes velocidades de varredura (0,1 m/s; 0,2 m/s; 0,4 m/s; 0,7 m/s; 1,2 m/s).

A partir da Figura 6.7 foi possível avaliar que para todos os casos de velocidade de varredura, a medida que o numero de pulsos é aumentado, a temperatura tende a aumentar, devido ao somatória do calor gerado naquele ponto da amostra. Também ficou claro, a partir dos gráficos na Figura 6.8, que a temperatura é mais intensa no tempo intermediário

do pulso. A partir desses gráficos, foi possível concluir, também que, à medida que a velocidade de varredura aumenta, a geração de calor diminui.

A Figura 6.9 apresenta o perfil de distribuição de calor para simulações realizadas com profundidade de absorção óptica ( $\delta_l$ ) de 0,076 mm, potência do laser igual a 50 W e diferentes velocidades de varredura (0,1 m/s; 0,2 m/s; 0,4 m/s e 0,7 m/s, e 1,2 m/s)



**Figura 6.9.** Perfis de temperatura no fluido para diferentes velocidades de varredura.

Através da Figura 6.9 é possível observar os perfis de temperatura no fluido para diferentes velocidades de varredura: 0,1 m/s; 0,2 m/s; 0,4 m/s, 0,7 m/s e 1,2 m/s e verificar que altas temperaturas podem ser obtidas em frações de segundos.

Após este estudo, a distribuição de temperatura foi avaliada através de planejamento experimental, onde a metodologia de superfície de resposta foi aplicada. A metodologia da superfície de resposta é baseada em planejamentos fatoriais e é utilizada quando as variáveis de resposta são influenciadas por variáveis independentes e se quer otimizar estas respostas. A metodologia possui duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas para atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos às respostas obtidas com o planejamento e, com o modelo, pode-se traçar a superfície, sendo que o deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação (BARROS NETO *et al.*, 2001).

A partir da primeira simulação computacional foi possível verificar que quanto menor a velocidade de varredura, maior foi a temperatura gerada na amostra, desta forma foi possível concluir que, quanto menor a velocidade de varredura, maior foi o tempo de incidência do laser na amostra, durante os três pulsos, conforme a Tabela 6.5.

**Tabela 6.5.** Velocidade de varredura e tempo de incidência do laser na amostra após 3 pulsos.

<b>Velocidade de Varredura (m/s)</b>	<b>Tempo de incidência do laser (s)</b>
0,1	3,2
0,2	1,2
0,4	0,8
0,7	0,5
1,2	0,3

Tendo como objetivo aplicar os mesmos parâmetros utilizados nas simulações computacionais em CFD nos ensaios experimentais, optou-se por realizar uma nova simulação. As variáveis estudadas passaram a ser, então, a potência (W) e o tempo de incidência do laser na amostra em minutos, deixando de se trabalhar com velocidades de

varredura. Foi determinado o tempo em minutos, pois em escala experimental seria difícil trabalhar com o tempo de incidência em segundos, de acordo com a Tabela 6.5.

Sabendo que, quanto maior o tempo de incidência, maior é a temperatura gerada na amostra, optou-se também por aumentar o diâmetro do laser, passando de 0,8 mm para 10 mm. Essa expansão no diâmetro do laser foi realizada para não aumentar demasiadamente a temperatura gerada na amostra.

De acordo com as considerações acima, e visando otimizar as novas condições definidas para o laser de CO<sub>2</sub> e também, conhecer qual a variável mais importante para o processo, foi realizado o planejamento experimental considerando como variáveis independentes a potência do laser (W) e o tempo de interação do laser (min) com a amostra, e como variável dependente a temperatura, de acordo com a Tabela 6.6. Um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> foi realizado com o auxílio do software *Statistica 7*<sup>®</sup>. A faixa de potência estudada foi de 20 – 60 W, respeitando a potência mínima e máxima do laser de CO<sub>2</sub>. O tempo de interação do feixe de laser variou na faixa de 1 – 4 minutos. A faixa de tempo foi definida de acordo com o tempo total para degradar ou vaporizar toda a massa de glicerina, que neste trabalho foi de no máximo 3 g. A resposta avaliada foi a temperatura gerada na amostra no momento da incidência do laser. Os níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo são apresentados na Tabela 6.7. Na Tabela 6.8, são apresentados os resultados obtidos para planejamento fatorial estrela, expresso em temperatura (K). Para todos os casos estudados na simulação, a temperatura da amostra inicial foi de 298 K.

O software *Statistica 7*<sup>®</sup> foi utilizado para o cálculo dos efeitos principais e de interação entre os fatores, assim como, o desvio padrão e outros parâmetros estatísticos como o valor de *p* e limites de confiança associados a cada efeito.

**Tabela 6.6.** Parâmetros operacionais - planejamento experimental.

Potência do laser (W)	20 a 60
Tempo de interação (min)	1 a 4

**Tabela 6.7.** Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial estrela  $2^2$ .

Parâmetros	Nível				
	- 1,68	-1	0	1	+ 1,68
Potência (P)	12	20	40	60	68
Tempo de interação (t)	0,4	1	2,5	4	4,6

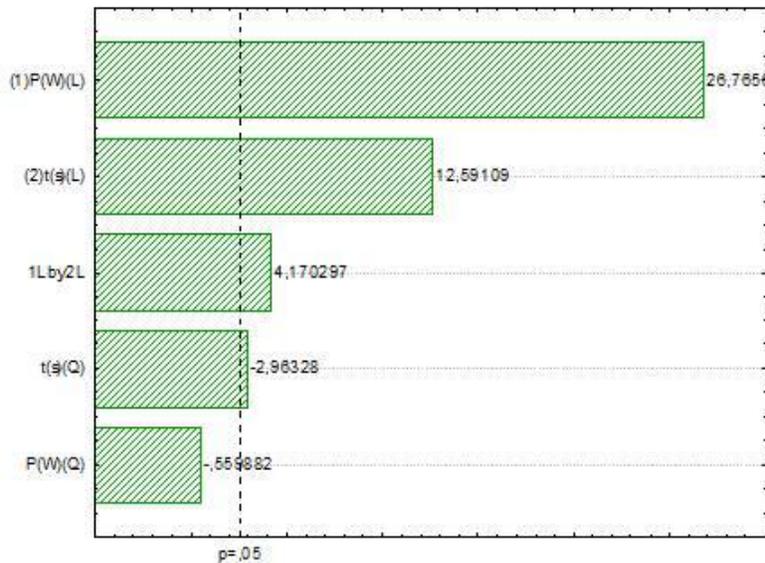
Na Tabela 6.8, são apresentados os resultados obtidos para planejamento fatorial estrela, expresso em temperatura (K). Para todos os casos estudados na simulação, a temperatura da amostra inicial foi de 298 K.

**Tabela 6.8.** Matriz de experimentos para o planejamento fatorial estrela  $2^2$  e resposta.

	Variáveis Independentes			Resposta
	Ensaio	P (W)	t (min)	Temperatura (K)
Planejamento fatorial estrela $2^2$	1	20,00	1,00	402,50
	2	20,00	4,00	465,40
	3	60,00	1,00	611,10
	4	60,00	4,00	800,00
	5	12,00	2,50	355,00
	6	68,00	2,50	785,30
	7	40,00	0,40	436,30
	8	40,00	4,60	642,40
Pontos centrais	9	40,00	2,50	584,70
	10	40,00	2,50	584,70
	11	40,00	2,50	584,70

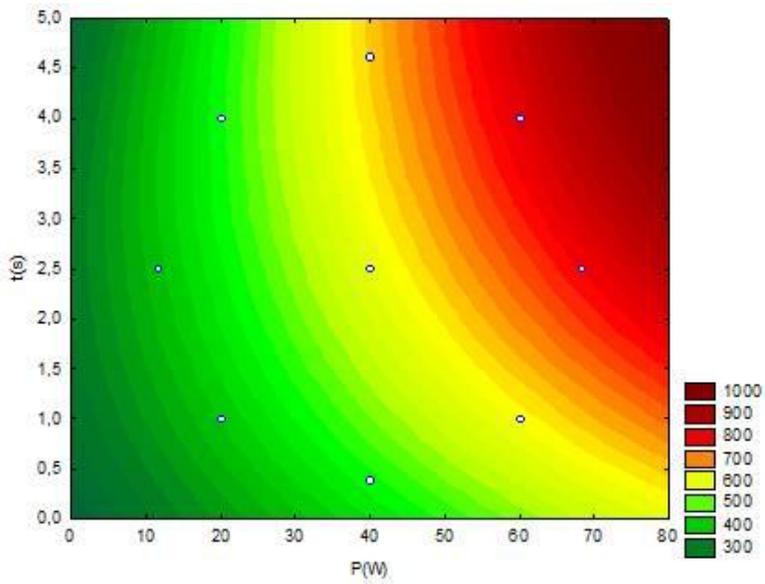
Analisando-se os efeitos, apresentado na Figura 6.10, todas as variáveis, e as interações foram significativas. A influência dos efeitos de cada variável na temperatura (variável de resposta) também pode ser visualizada na Figura 6.10. De acordo com o

gráfico de Pareto apresentado na Figura 6.10, é possível observar que todas as variáveis lineares estudadas e suas interações, bem como, o efeito (t) quadrático são significativas, para um nível de confiança de 95 % e, influenciam a temperatura. Já o efeito potência (W) quadrática não apresentou influência significativa sobre a temperatura. Verifica-se que a potência do laser de CO<sub>2</sub> é a variável com o efeito mais significativo.

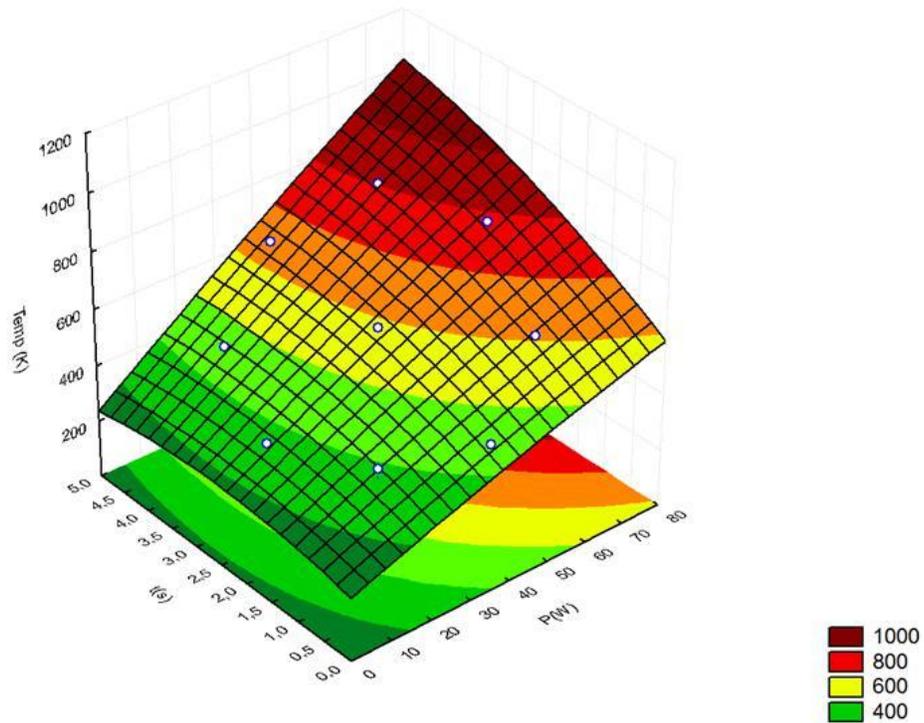


**Figura 6.10.** Efeitos principais e interações das variáveis na temperatura da amostra irradiada.

As Figuras 6.11 e 6.12 mostram como a influência da potência do laser (W) e do tempo de incidência do laser (t) na amostra, influenciam a temperatura obtida.



**Figura 6.11.** Curva de contorno para temperatura da amostra de glicerina em função da potência do laser (W) e tempo de incidência (t).



**Figura 6.12.** Superfície de resposta para temperatura da amostra de glicerina em função da potência do laser (W) e tempo de incidência (t).

## 6.4 Conclusões

Na primeira parte deste capítulo, foi possível determinar a capacidade calorífica e a condutividade térmica da glicerina, através da técnica de DSC.

A profundidade de absorção óptica ( $\delta_1$ ) da glicerina, dado de grande importância para a simulação e modelagem do processo de radiação mediante o software ANSYS, foi determinada a partir da transmitância (T) obtida através da análise em FTIR.

Através da análise por BET concluiu-se que o método de preparação dos catalisadores foi eficiente para os metais e suportes estudados. O catalisador formado por Ni e o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior área superficial entre os 4 catalisadores estudados.

Na segunda parte deste capítulo, a partir das simulações computacionais empregando MVF do *software* ANSYS CFX®, foi possível descrever a distribuição temperatura em função dos parâmetros operacionais do laser e das propriedades termo-físicas da glicerina.

Quanto maior a profundidade de absorção térmica, menor será a temperatura máxima, com mais distribuição de energia no volume irradiado.

A partir das simulações do laser pulsado, observou-se que mantida a potência do laser constante e variando a velocidade de varredura, quanto maior a velocidade, menor a temperatura alcançada na amostra.

De acordo com os resultados obtidos, ficou claro que é possível obter altas temperaturas em segundos, utilizando o laser de CO<sub>2</sub>. Com potência do laser constante (50 W) e variando a velocidade de varredura foi possível atingir temperaturas na faixa de 700 a 3.000 K. Para a reação de pirólise o ideal é trabalhar com temperaturas acima de 700 K, portanto, velocidade de varredura na faixa de 0,4 e 1,2 m/s.

Apesar das altas temperaturas encontradas, o método laser pulsado foi considerado não apropriado para este tipo de aplicação (a saber, pirólise rápida da glicerina), pois altas temperaturas podem ser atingidas em segundos, mas em contrapartida se tem rápida dissipação e perda de energia durante os pulsos em curtos intervalos de tempo (segundos).

Já na segunda simulação computacional, foi possível estudar a influência da potência do laser de CO<sub>2</sub> e tempo de interação do feixe de laser com amostra, a partir do planejamento experimental. A partir das simulações realizadas foi possível prever a temperatura no momento da incidência do laser de CO<sub>2</sub>. A potência do laser foi a variável mais significativa para o processo.

Altas temperaturas, em tempos considerados curtos, podem ser atingidas utilizando o laser de CO<sub>2</sub>. De acordo com a superfície de resposta, altas temperaturas (> 900 K) podem ser atingidas usando uma maior potência e um maior tempo de interação. Deve ser observado que para a reação de pirólise é ideal trabalhar com temperaturas acima de 700 K.



### ***Produção de H<sub>2</sub> e Gás de Síntese usando Microrreator e Laser de CO<sub>2</sub>.***

#### **7. PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> E GÁS DE SÍNTESE USANDO MICRORREACTORES E LASER DE CO<sub>2</sub>**

Neste Capítulo, serão descritos os equipamentos, métodos e procedimentos experimentais empregados para cobrir a realização dos ensaios no microrreator proposto no Capítulo 6, bem como a utilização do laser de CO<sub>2</sub> sob diferentes condições. Além disso, as técnicas de caracterização dos produtos formados, a configuração do microrreator e do aparato experimental serão apresentados.

O processo apresentado nesta presente tese foi patenteado em dezembro de 2013.

##### **Patente:**

MACIEL FILHO, R.; PERES, A. P. G.; JARDINI, A. L.; BINELI, A. R. R. . EQUIPAMENTO, PROCESSO E SISTEMA DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA GLICERINA. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130319767, data de depósito: 12/12/2013, título: "EQUIPAMENTO, PROCESSO E SISTEMA DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA GLICERINA" , Instituição de registro:INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

## **7.1 Introdução**

Recentemente, a literatura tem reportado diversos processos térmicos para a produção de hidrogênio e de gás de síntese a partir da glicerina e/ou biomassa. Os processos térmicos convencionais demandam, em sua maioria, de catalisadores (decomposição catalítica) ou de altas temperaturas nos equipamentos empregados (decomposição térmica)

No caso da decomposição catalítica, há uma necessidade constante de regeneração e reposição dos catalisadores, requerendo custos operacionais elevados, bem como uma atenção especial as questões envolvendo a contaminação dos catalisadores.

Já na decomposição térmica convencional é requerida frequente manutenção dos equipamentos (neste caso, dos trocadores de calor) por trabalharem em condições críticas (altas temperaturas) e o tempo operacional normalmente é elevado.

Ainda existe a busca por tecnologias capazes de produzir hidrogênio e gás de síntese de maneira rápida, evitando os problemas decorrentes dos processos de decomposição catalítica e os problemas decorrentes dos processos térmicos. Além disso, considerando que a partir da glicerina é possível obter produtos de alto valor agregado e, considerando ainda que 10% em peso do óleo vegetal utilizado hoje como matéria-prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina bruta, conseqüentemente, um aumento da produção de biodiesel, que é uma tendência, ocasionará também um aumento na obtenção de glicerina e, nesse sentido, é importante encontrar aplicações úteis e economicamente viáveis para a quantidade considerável desse subproduto que estará disponível no mercado mundial.

Nesse sentido, o trabalho realizado nesta tese de doutorado proporciona uma tecnologia para a produção rápida de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina, utilizando uma fonte de radiação coerente, a qual é parte integrante do equipamento proposto e configurado para realizar a pirólise rápida.

## **7.2 Metodologia**

### 7.2.1 Configuração do aparato experimental

O processo de decomposição rápida de glicerina emprega uma fonte de radiação coerente para obtenção de produtos gasosos, tais como hidrogênio e gás de síntese. Mais especificamente, esses produtos são obtidos a partir da pirólise rápida da glicerina bruta de biodiesel utilizando o laser de CO<sub>2</sub>, como fonte de energia, cujo comprimento de onda é bem definido, uma vez que a glicerina absorve energia na região do infravermelho (faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>), na qual está o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub>. O fato de a glicerina absorver no mesmo comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub>, não houve a necessidade de adicionar catalisadores como meios facilitadores da decomposição da glicerina. Outros tipos de laser podem ser utilizados para irradiar a glicerina, desde que a molécula de glicerina não seja transparente para a absorção no comprimento de onda emitido pelo laser.

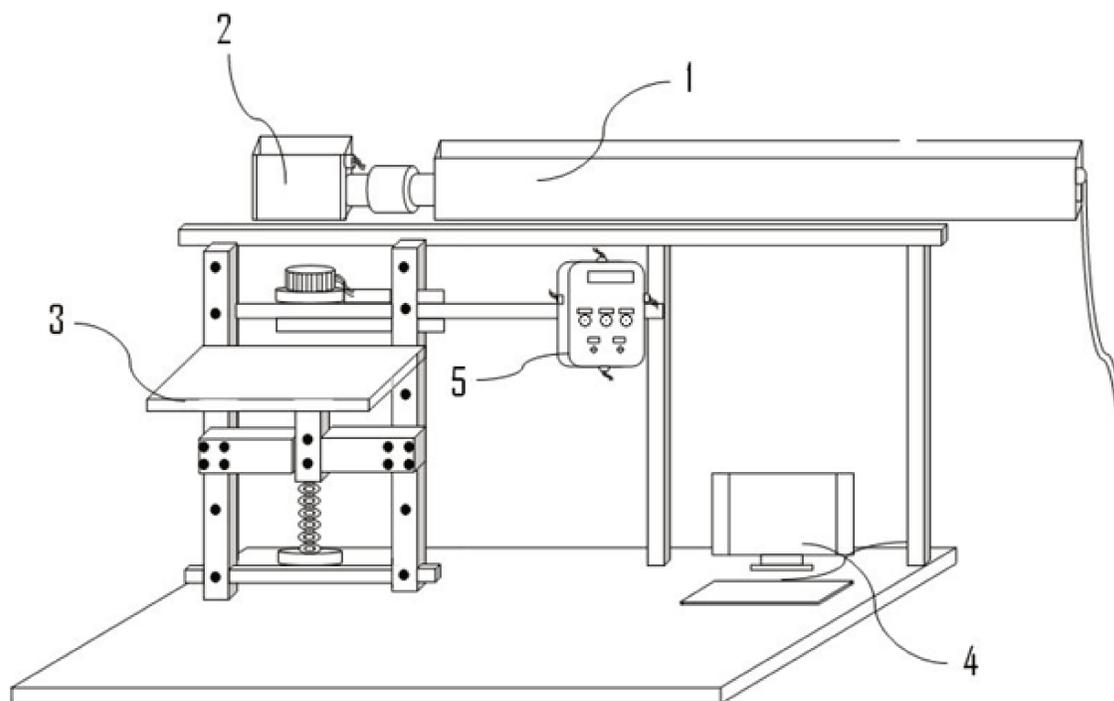
O procedimento experimental da transformação térmica da glicerina se caracteriza em fazer irradiar um feixe de laser de CO<sub>2</sub> sobre a superfície da glicerina com a finalidade de quebrar as moléculas, através do uso da elevada energia gerada pelo sistema laser de CO<sub>2</sub>. Elevadas temperaturas em curtos períodos de tempo (*s*) fazem do laser uma ferramenta útil, tornando possível um aquecimento rápido e controlado de uma região específica para transformar o material a ser processado.

Como matéria-prima, qualquer glicerina pode ser utilizada, desde que seja líquida. Não é necessário fazer um pré-tratamento da glicerina bruta. A título exemplificativo e não limitante, como matérias-primas para os testes experimentais foram utilizadas glicerina bruta oriunda do processo de produção do biodiesel e também glicerina pura (99 %).

#### *7.2.1.1 O Equipamento utilizado como fonte de energia – Laser de CO<sub>2</sub>*

O equipamento (conforme demonstrado na Figura 7.1) utilizado para a realização da decomposição térmica rápida da glicerina compreende, basicamente, um laser (1), de CO<sub>2</sub>, como fonte de radiação coerente, e que opera na região espectral do infravermelho,

com o comprimento de onda, preferencialmente  $10,6\mu\text{m}$ , com unidade manual de controle da potência – potenciômetro (5); um sistema óptico de varredura laser de alta precisão (2) (scanner óptico de varredura) para focar e direcionar o feixe laser; um meio para posicionamento ou alimentação ou fixação do material (3) para posicionar adequadamente o material a ser irradiado pela fonte laser (1); um microrreator tubular de pirólise rápida; e um software comercial (Range scan) (4) para comunicação e controle dos dispositivos optico eletrônicos.



**Figura 7.1.** Esquema do equipamento – laser de  $\text{CO}_2$ .

### Laser

O feixe laser opera no modo TEM00 - modo de estado fundamental de distribuição da energia feixe laser - sendo que a unidade manual de controle da potência de saída do feixe laser é um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser a uma temperatura mínima de  $18\text{ }^\circ\text{C}$  e máxima de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

O diâmetro do feixe laser possui uma faixa de 0,4 a 3,5 mm, e opera preferencialmente 0,8 mm, podendo ser expandido, com o auxílio de um expansor, até um

diâmetro de 0,1 cm.

A potência do laser está compreendida na faixa de 20 a 80W.

#### 7.2.1.2 Microrreator de pirólise rápida

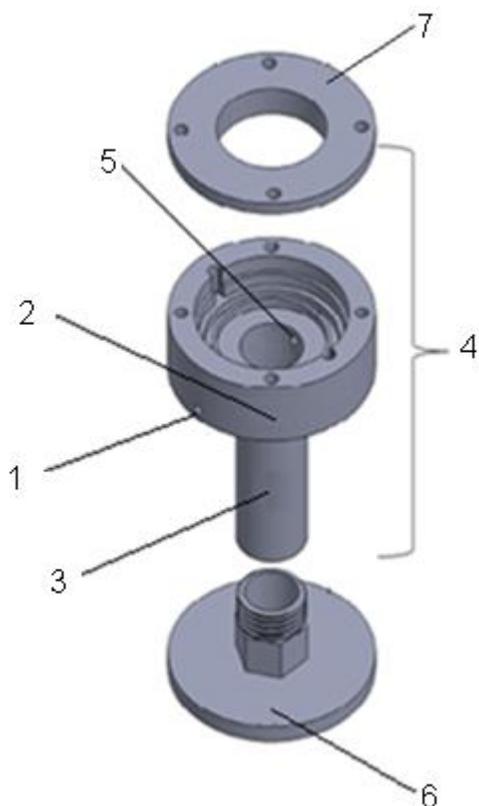
O microrreator a ser utilizado (Figura 7.2) necessita ser hermético, para não perder os gases produzidos, porém precisa ter uma janela óptica para transmitir o feixe laser para dentro do reator e irradiar a amostra.



**Figura 7.2.** Microrreator tubular feito em aço inox.

O microrreator tubular (Figuras 7.2 e 7.3) compreende: uma base (6) e um corpo (4), sendo que o corpo (4) compreende um porta lente (2) com uma lente, cuja lente está localizada na parte superior do reator (2), e com orifícios de entrada (1) do gás de arraste e de saída (5) do gás de arraste e dos gases formados na reação, um tubo (3) compreendendo um diâmetro na faixa de 1 a 3 cm, preferencialmente 1,5 cm e uma altura compreendida na faixa de 2 a 10 cm, preferencialmente 6 cm, e uma estrutura de fechamento superior (7); sendo que a base (6) serve como porta material, em que a altura da base (6) até o porta lente

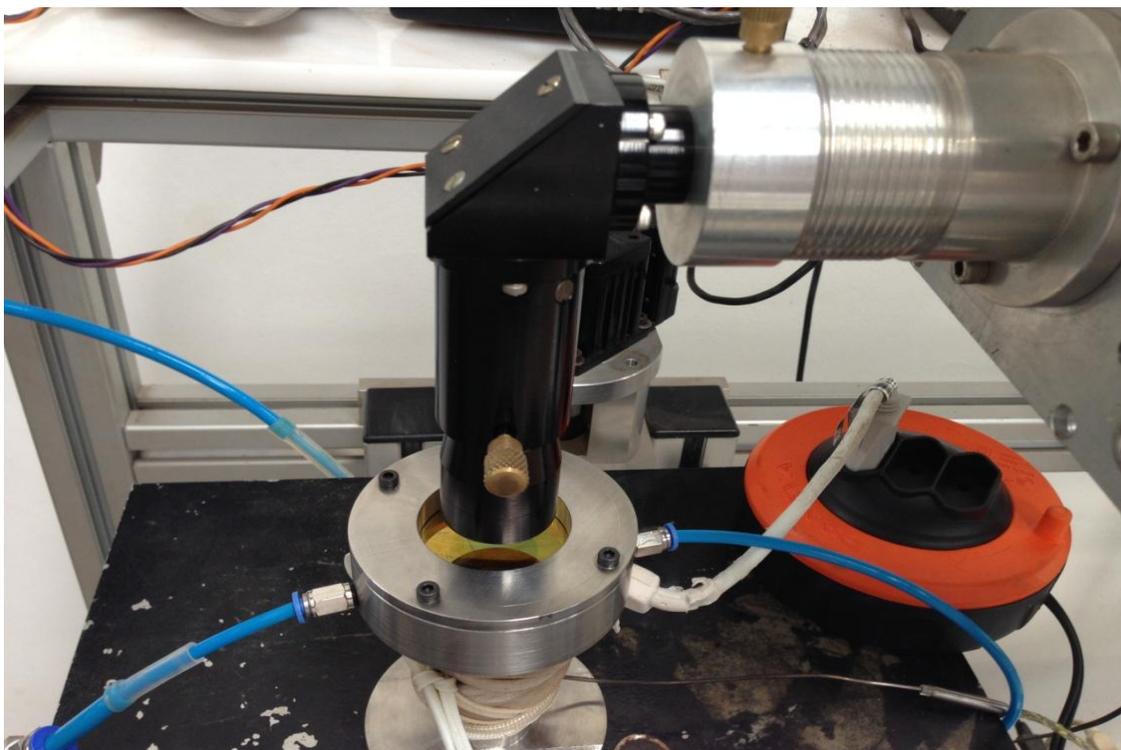
(2) compreende uma faixa de 2 a 10cm, preferencialmente 10 cm, sendo que a altura da base depende da altura do tubo (3).



**Figura 7.3.** Partes integrantes do microrreator proposto.

A lente utilizada neste trabalho foi uma lente de seleneto de zinco (ZnSe). Qualquer outra lente poderia ser usada, desde que esta seja de um material transparente ao comprimento de onda do laser, permitindo a passagem do feixe laser sem alterar nenhuma propriedade do laser (Potência, diâmetro feixe ou velocidade de varredura). No presente trabalho, a exemplo de concretização a lente tem um diâmetro de aproximadamente 5,08 cm (2" polegadas) e um comprimento de 50 mm. Também na parte superior do microrreator encontra-se a entrada do gás (1) de arraste, que é um gás inerte, e a saída da mistura de gás (5) de arraste e dos gases da reação. Os gases produzidos passam por um condensador, onde os condensáveis são recolhidos. Após a incidência do laser na amostra, os gases são coletados em sacos coletores (*bags*) e analisados por cromatografia gasosa.

A Figura 7.4 apresenta a configuração do aparato experimental utilizado nos experimentos para degradação da glicerina via laser de CO<sub>2</sub>.



**Figura 7.4.** Aparato experimental disponível no laboratório (BIOFABRIS).

### 7.2.2 Seleção das condições operacionais

Como visto no Capítulo 6, foi descrito um estudo para identificação do melhor ponto de partida para a realização dos ensaios experimentais. De acordo com as simulações computacionais realizadas, é possível atingir altas temperaturas na amostra fazendo o uso do equipamento laser de CO<sub>2</sub>. Os ensaios experimentais foram realizados, utilizando os mesmos parâmetros estudados nas simulações. Nesta parte da tese, a variável de resposta estudada foi a produção de hidrogênio e gás de síntese.

Os ensaios experimentais foram realizados utilizando a potência do laser de CO<sub>2</sub> igual a 20, 30 e 60 W, tempo de incidência do laser igual a 4 minutos e o diâmetro do laser foi de 10 mm. A massa de glicerina variou de 1 g a 1,6 g. Ao final de cada irradiação, os

gases saem do microrreator, passam por um condensador e são coletados e posteriormente analisados pelo método analítico CG acoplado com FID e TCD, e os gases condensáveis são analisados via CG-MS.

Para verificar os efeitos sobre a formação dos produtos, os resultados dos ensaios, utilizando laser de CO<sub>2</sub>, são apresentados relacionando a potência do laser e o tempo de incidência do laser na amostra com a conversão da glicerina, como mostra a Equações 7.1.

---

$$(7.1)$$

Onde n° de mols de glicerina convertida é igual ao n° de mols inicial – n° de mols de glicerina final, ou seja, após ser irradiada.

### 7.2.3 Análise dos Produtos Gasosos e Líquidos

Os produtos foram caracterizados mediante cromatografia gasosa para calcular a eficiência e o rendimento da reação e produção de hidrogênio e gás de síntese.

A composição da entrada e saída do microrreator foi medida utilizando as técnicas analíticas de cromatografia gasosa (CG). A cromatografia é um método de separação física de misturas entre uma fase estacionária e outra móvel. Quando a fase móvel é um gás o método é conhecido como cromatografia gasosa (CG). A separação é geralmente realizada em colunas com uma fase ativa sólida de leito empacotado ou capilar.

Para análise da composição da fase gasosa foi utilizado um cromatógrafo a gás (CG) modelo 7890A da marca Agilent, equipado com dois detectores, um FID (*Flame Ionization Detection*) e um TCD (*Thermal Conductive Detector*), configurado para analisar gases inorgânicos e orgânicos leves. Este equipamento possui duas colunas, sendo a coluna 1: HP-PLOT U (30 m de comprimento; 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme) e a coluna 2: HP-Molesieve 5A (peneira molecular) (30 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno e 25 µm de espessura de filme) e três válvulas

de controle, uma do sistema de injeção e duas para controle de fluxo nas colunas. As colunas, detectores e circuito da amostra estão conectados a uma válvula Valco de 6 vias com acionamento pneumático. O sistema de injeção conta com adaptação para injeção de seringa de 60 mL, saco plástico amostrador ou amostradores metálicos, de maneira que a contaminação por ar atmosférico é reduzida. A fase móvel utilizada foi o Argônio 5,0, com filtro adicional para retirada de umidade. A programação de temperatura do forno foi: 4 min a 40 °C, 60 °C/min até 140 °C até o final da análise, com tempo total de análise de 16 min até a completa eluição do butano. Ordem de eluição: CO<sub>2</sub>, etileno, etano, propano, butano, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>. O tempo de análise da mistura dos componentes é função da composição gasosa, sendo que para a identificação dos gases H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> o tempo total foi de 16 min. Os gases foram coletados em Bags (SKF) específicos e em seguida levados para análise.

A composição líquida foi analisada em um CG Agilent 7890A, equipado apenas com um detector FID e uma coluna capilar de polietilenoglicol, resultando em um tempo total de 15 min.

#### 7.2.1.1. Método de calibração

A metodologia utilizada para análise dos produtos foi desenvolvida durante esse trabalho de doutorado (ANEXO 2). A quantificação dos produtos foi realizada construindo-se uma curva de calibração para cada um dos produtos. Para os gases foram utilizados três diferentes composições gasosas (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** 7.1). Cada mostra padrão foi injetada em triplicata para verificação da reprodutibilidade.

**Tabela 7.1.** Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos.

Cilindro	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
<b>Mistura padrão 01</b>	35 %	15 %	45 %	5 %	0 %	1 %	0 %	0 %
<b>Mistura padrão 02</b>	6 %	51 %	15 %	11 %	5 %	3 %	4 %	5 %
<b>Mistura padrão 03</b>	60 %	5 %	25 %	3 %	3 %	0 %	3 %	1 %

### 7.3 Resultados e Discussão

Os ensaios experimentais realizados no microrreator de degradação térmica, no caso pirólise, permitiram verificar a influência dos parâmetros do laser de CO<sub>2</sub>. Durante os experimentos, foi possível observar que no momento da incidência do laser na amostra, uma grande quantidade de gás foi formada. Os gases e vapores formados foram analisados através da técnica de cromatografia gasosa.

Com tempo de incidência igual a 4 minutos e massa de glicerina irradiada igual a 1 g, verificou-se através das análises cromatográficas que a potência do laser de CO<sub>2</sub> foi a variável operacional mais importante. De fato, em potências inferiores a 40 W, no caso dos testes preliminares quando a potência utilizada foi de 10, 23 e 37 W, não se obteve um resultado esperado, que seria a presença de gases como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, entre outros. Já nas potências superiores a 40 W (nos primeiros testes foram utilizadas potências do laser de 48 e 53 W), foram obtidos como produtos gasosos os gases de interesse, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etano, etileno e propano (Figuras 7.4 e 7.5).

A partir desses experimentos iniciais, observou-se a condensação dos produtos na superfície da lente, bem como parte da glicerina, que foi somente vaporizada, impedindo assim, o fechamento do balanço de massa da reação. Com o objetivo de impedir a condensação dos produtos na superfície da lente e no interior do microrreator, a parede externa do microrreator foi aquecida até a temperatura de ebulição dos produtos formados e da glicerina, para assim poder arrastá-los até o condensador e serem coletados e analisados.

Para determinar qual seria a temperatura de ebulição dos produtos formados e da glicerina, foi feito o uso do software ASPEN PLUS, e foi gerado um diagrama de fases da glicerina e dos possíveis produtos formados pela pirólise da glicerina (ANEXO 3). A partir do diagrama de fases foi definido que a temperatura de 190 °C seria suficiente para manter os produtos na fase vapor.

A parede externa do microrreator foi aquecida com uma fita de aquecimento até a temperatura igual a 190 °C e manteve-se essa temperatura durante todo o tempo de incidência do laser de CO<sub>2</sub> na amostra. Ensaios experimentais foram realizados, com os seguintes parâmetros: potência do laser igual a 60 W; tempo de incidência de 4 minutos e

massa de glicerina irradiada igual a 1,6g. O aquecimento da superfície, ao invés de solucionar o problema da condensação no interior do microrreator, aumentou a condensação dos produtos na superfície da lente e no interior do microrreator, fato esse que pode ser atribuído à quantidade de energia fornecida para a superfície da glicerina, ou seja, estando a superfície do microrreator a 190 °C, logo a glicerina ali depositada que seria irradiada, foi aquecida e sua temperatura inicial (antes da incidência) passou a ser a mesma, ou próxima a 190 °C. Desta forma no momento da incidência do laser, a massa de glicerina que estava a aproximadamente 190 °C foi imediatamente vaporizada, aumentando a formação de condensáveis

Outra sugestão foi aumentar o fluxo de gás de arraste (gás inerte) que passa pelo microrreator e na superfície da lente. No entanto, não foi obtido um resultado satisfatório.

O produto condensado na parede do microrreator foi coletado, através da lavagem do microrreator com solvente e analisado por cromatografia gasosa. Através das análises por cromatografia gasosa com espectrometria de massa foi possível identificar os componentes do condensado. Os compostos presentes no condensado foram basicamente: acetaldeído, acroleína e glicerina.

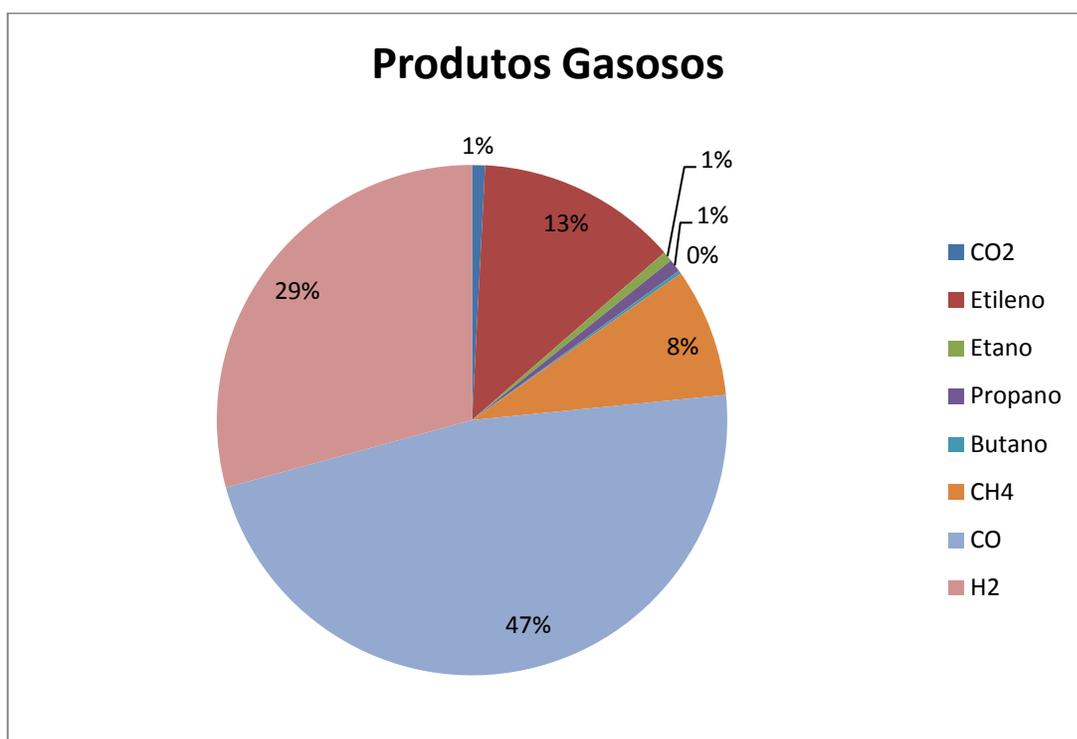
De acordo com as simulações computacionais, fazendo o uso de potências acima de 60 W e tempo de incidência superior a 4 minutos, altas temperaturas são obtidas. Desta forma, foram realizados seis experimentos para avaliar a influência da massa da glicerina irradiada. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 7.2.

**Tabela 7.2.** Condições experimentais para diferentes potências do laser de CO<sub>2</sub> e diferentes massas de glicerina.

<b>Experimentos</b>	1	2	3	4	5	6
<b>Potência (W)</b>	20	20	30	30	60	60
<b>Massa glicerina (g)</b>	1	1,6	1	1,6	1	1,6
<b>Tempo incidência (min)</b>	4	4	4	4	4	4
<b>Diâmetro laser (mm)</b>	10	10	10	10	10	10
<b>Fluxo de gás de arraste (ml/min)</b>	50	50	50	50	50	50

Após os experimentos os produtos gasosos foram coletados e analisados por cromatografia gasosa. A fase gasosa é composta pelos produtos não condensáveis: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etano, etileno e propano. Foram obtidos esses produtos somente para os experimentos realizados com a potência do laser igual a 60 W, pois com potências inferiores, a quantidade de gás formado não foi suficiente para a análise, sendo a maior parte formada por produtos condensáveis.

A porcentagem dos gases na fase gasosa foi praticamente a mesma para os dois casos (experimentos 5 e 6) estudados com potência do laser igual a 60 W, e está apresentada na Figura 7.5. Observou-se também, a formação de produtos condensáveis, porém não foi possível quantificar esses produtos, pois os mesmos ficaram condensados na parede e lente do microrreator. A fase líquida foi analisada e apresentou-se composta praticamente pela glicerina.

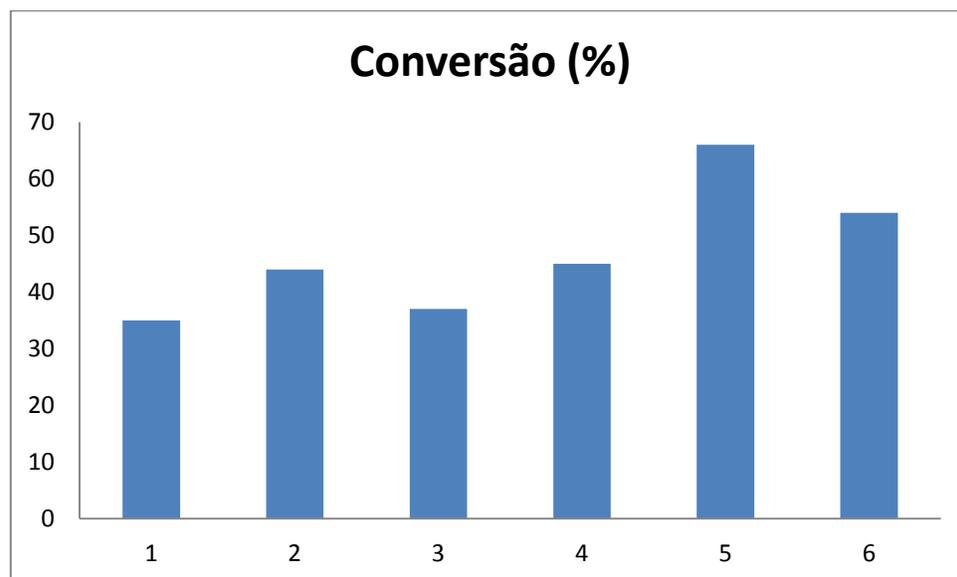


**Figura 7.5.** Porcentagem dos produtos gasosos (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etano, etileno e propano).

Nesta secção, foi possível avaliar a conversão da glicerina para cada caso estudado. Observa-se a partir da Tabela 7.3 e Figura 7.6, que a maior conversão foi obtida com a maior potência do laser (60 W) e massa de glicerina irradiada igual 1,0 g. A potência do laser é a variável mais significativa para o processo estudado. A medida que a potência aumenta, tem-se uma maior conversão. Para os 4 primeiros casos estudados, quanto maior a potência e massa de glicerina irradiada, maior a conversão obtida. Já para os dois últimos casos estudados, a maior conversão foi obtida com a menor massa de glicerina. Isso pode ser explicado, pois uma quantidade de massa maior, aumenta a dissipação de energia para a vizinhança, e esse fator pode ser intensificado com uma maior potência.

**Tabela 7.3.** Conversão da glicerina

Experimentos	1	2	3	4	5	6
Conversão (%)	35	44	37	45	66	54



**Figura 7.6.** Conversão da glicerina para diferentes potências do laser de CO<sub>2</sub> e diferentes massa de glicerina irradiada.

## 7.4 Conclusões

Os ensaios experimentais no microrreator de pirólise mostraram que é possível atingir os objetivos propostos. Os resultados mostraram significantes conversões da glicerina. A potência do laser de CO<sub>2</sub> foi a variável operacional mais importante. Uma conversão na faixa de 54 a 66 % foi obtida quando uma potência de 60 W foi aplicada.

Foram obtidos somente produtos gasosos, sendo que os produtos líquidos (condensáveis) ficaram condensados na superfície da lente. Para conhecer a composição da fase gasosa e condensáveis, as amostras foram analisadas em cromatografia gasosa. Devido à condensação da fase líquida será necessária a adaptação do microrreator

A maior dificuldade encontrada foi a coleta dos produtos condensáveis, pois estes ficaram condensados no interior do microrreator. Desta forma, não foi possível realizar um balanço de massa da reação de pirólise. Só foi possível quantificar a massa de glicerina que degradou e, ou vaporizou com a incidência da radiação do laser de CO<sub>2</sub> e analisar a composição da fase gasosa formada. Sendo a maior porcentagem da fase gasosa composta por CO e H<sub>2</sub>. Também foram produzidos os gases etileno, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Pelo exposto nos resultados, a nova tecnologia para a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina utilizando o laser de CO<sub>2</sub> é muito promissora.

A partir dos resultados expostos acima foi possível patentear o processo estudado, a patente foi depositada em Dezembro de 2013 pela INOVA-UNICAMP, tendo como autores: Maciel Filho, Peres, Jardim e Binelli.

## ***CAPÍTULO 8***

### ***Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros***

#### **8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Este Capítulo apresentará as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

##### **8.1 Conclusões**

A técnica de termogravimetria (TGA) apresenta potencial para o estudo dos parâmetros cinéticos da degradação da glicerina. Assim, os parâmetros cinéticos para degradação da glicerina obtidos, são confiáveis.

Os estudos de diferentes projetos de microrreatores realizados através da Fluido Dinâmica Computacional (CFD), fazendo uso de volumes finitos, implementados na plataforma ANSYS, permitiu avaliar os quatro projetos propostos. Analisando a distribuição de velocidade, os quatro projetos propostos e estudados apresentaram um fluxo laminar, onde não há formação de vórtices. A partir do estudo do desvio padrão nas velocidades de entrada do fluido, os quatro projetos propostos desenvolvidos apresentaram resultados positivos.

A técnica de prototipagem rápida/impressão 3DP da ZCorporation foi útil na fabricação do protótipo, pois permitiu a avaliação da estrutura do modelo projetado, antes mesmo da sua fabricação em metal. Essa técnica apresenta uma alta velocidade de construção do protótipo e o custo do equipamento e de seus materiais é relativamente baixo. O microrreator de pirólise foi produzido em aço inox, fazendo uso da técnica de usinagem, a partir da imagem do desenho realizado no programa *SolidWorks*.

Os experimentos realizados no microrreator de pirólise mostraram que é possível atingir os resultados esperados. Os resultados experimentais mostraram significantes conversões para a produção de hidrogênio e gás de síntese e como as condições operacionais do laser as impactam. Foi observado que a potência do laser de CO<sub>2</sub> foi a variável operacional mais importante. Com uma potência do laser igual a 60 W, a conversão de glicerina obtida foi na faixa de 54 a 66% (m/m).

Foram obtidos somente produtos gasosos, uma vez que os produtos líquidos (condensáveis) ficaram condensados na superfície da lente, não sendo possível a sua quantificação e caracterização. Assim, será necessária a adaptação do microrreator.

Pelo exposto nos resultados, a nova tecnologia, produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da pirólise da glicerina, utilizando o laser de CO<sub>2</sub> apresentou forte potencial.

## **8.2 Sugestões para trabalhos futuros**

- ✓ Adequação do projeto do microrreator para evitar que os produtos condensáveis fiquem presos e condensados no interior do microrreator.
- ✓ Fabricar um microrreator constituído por microcanais internos.
- ✓ Acoplar o microrreator constituído por microcanais a saída dos gases e vapores, afim de aumentar a produtividade dos gases de interesse.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S.R., FILIP TO, S.D.; BRICKA, R.M. Athermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2875 – 2880, 2007.

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

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; HARYANTO, A. Hydrogen Production from glycerin by steam reforming over nickel catalyts, **Renewable Energy**, v.33, p. 1097-1100, 2008.

AHMED, I.I; GUPTA, A.K. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics, *Applied Energy*, v. 87, p. 101–108, 2010.

ANP, 2014; Disponível em: (<http://www.anp.gov.br/?dw=8739>), visitada em 18/06/2014 as 14:41h.

ARIZA, O J. C. Desenvolvimento do processo de craqueamento térmico de frações pesadas e ultra pesadas de petróleo utilizando radiação laser de CO<sub>2</sub>, **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2012

ARNI, S.A.; BOSIO, B.; ARATO, E. Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications, **Renewable Energy**, v.35, p. 29–35, 2010.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalitic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, v. 41, p. 113-127, 2015.

BAGNATO, V. S. Os Fundamentos da Luz Laser. *Física na Escola*, v. 2, n. 2, 2001.

BARBOSA, M. I. R. Desenvolvimento de materiais nanocompósitos e do processo de estereolitografia laser no infravermelho (CO<sub>2</sub>), **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2010.

BARROS, M. L. Estudo, Desenvolvimento e obtenção de Peças Plásticas Tridimensionais através da Litografia Térmica, Utilizando Laser de CO<sub>2</sub>. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas: 1993.

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.

BERGMANN, J.C., TUPINAMBÁ, D.D., COSTA, O.Y.A, ALMEIDA, J.R.M, BARRETO, C.C., QUIRINO, B.F. Biodiesel Production in Brazil and alternative biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, p. 411-420, 2013.

BINELI, A. R. R. Projeto, fabricação e teste de um microrreator catalítico para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2013

BINELI, A. R. R. Simulação Numérica CFD no Processo de Tempera. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2009.

BUFFONI, I.N.; POMPEO, F.; SANTORI, G.F.; NICHIO, N.N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production, **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1656–1660, 2009.

BYRD, A.J.; PANT, K.K.; GUPTA, R.B. Hydrogen Production from glycerol by reforming water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, **Journal Fuel**, v.87, p. 2956-2960, 2008.

CAI, W., WANG, F.; VEEN, A.V.; DESCORME, C.; SCHUURMAN, Y; SHEN, W.; MIRODATOS, C. Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 1152-1159, 2010.

CALAIS, M. L.; simulação e otimização do processo de conversão catalítica do gás de síntese em etanol, **Dissertação de mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2011.

CARDOSO, C.R., MIRANDA, M.R., SANTOS, K.G., ATAÍDE, C.H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 392-400, 2011.

CHARPENTIER, J.C.; Process intensification by miniaturization, **Chemical Engineering and Technology**, v.28, p. 255–258, 2005.

CHAUDHARI, S. T.; BAKHSHI, N.N. Steam gasification of chars and bio-oil. Report to Bioenergy Development Program Renewable Energy Branch, Energy, **Mines and Resources Canada**, Ottawa, Canada, p. 396-436, 2002.

CHAUDHARI, S. T.; BEJ, S. K.; BAKHSHI, N.N.; DALAI A. K. Steam gasification of Biomass-Derived Char for the Production of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas, **Energy & Fuels** v.15, p.736-742, 2001.

Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH; 2000.

CHEUNG, L.K.; WONG, M.C.M.; WONG, L.L.S., The applications of stereolithography in facial reconstructive surgery. Medical Imaging and Augmented Reality. Proceedings International Workshop on, Jun, 2001, p.10-15.

CHIRUVOLU, S., LI, W., NG, M., DU, K., TING, N. K., MCGOVERN, W. E., KAMBE, N., MOSSO, R., DRAIN, K. Laser pyrolysis - a platform technology to produce nanoscale materials for a range of product applications. NSTI-Nanotech 2006, www.nsti.org, ISBN 0-9767985-6-5 Vol. 1, 2006.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae, **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294–306, 2007.

COMMENGE, J. M., FALK, L., CORRIOU, J. P., MATLOSZ M. Optimal Design for Flow Uniformity in Microchannel Reactors, **AIChE Journal**, v 48, p. 345 – 358, 2002.

COMMENGE, J. M., FALK, L., CORRIOU, J. P., MATLOSZ M. Optimal Design for Flow Uniformity in Microchannel Reactors, **AIChE Journal**, v 48, p. 345 – 358, 2002.

CZERNIK S.; FRENCH R.; FEIK C.; CHORNET E. Hydrogen by catalyst steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process, **Ind. Eng. Che. Res.**, v. 41, p. 4209-4215, 2002.

DATE, A. W. Introduction to Computational Fluid Dynamics. Cambridge: Cambridge

DAVDA R.R.; SHABAKER J.W.; HUBERG.W.; CORTRIGHT R. D; DUMESIC J.A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.43, p.13-269, 2003.

DE LIMA DA SILVA, N. Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanolise) do óleo de mamona, **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006.

DELSMAN, E. R., PIERIK, A., DE CROON, M. H. J. M., KRAMER, G. J. e SCHOUTEN, J. C. Microchannel plate geometry optimization for even flow distribution at high flow rates, **Chemical Engineering Research and Design**, v.82(A2), p. 267–27, 2004.

DERMIBAS A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2106-2116, 2008.

DERMIBAS A. Importance of biodiesel as transportation fuel, **Energy Policy**, v.35, p. 4661–4670, 2007.

DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.T.; CHEN, H.; DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol, *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2613–2620, 2009.

DROST, M.K; CALL, C.J; CUTA, J.M.; WEGENG, R.S. Microchannel Integrated Evaporator/Combustor Thermal Processes, *Journal of Microscale Thermophysics Engineering*, 1(4)321-333, 1997.

DUFOUR, A.; GIRODS, P.; MASSON, E.; ROGAUME, Y.; ZOULALIAN, A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.1726-1734, 2009.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. Microreactors: New Technology for Modern EOS, 2009, "EOSint M 270 User Manual".

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; BERMÚDEZ, J.M.; MENÉNDEZ, J.A. Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, p. 155–159, 2010.

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, 2009.

FLETCHER, P.D.; *Micoreactors: principles and applications in organic synthesis*, Tetrahedron, v.58, p. 4735–4757, 2002.

GASIFICATION: *Redefining Clean Energy*. Gasification Technologies Council. Disponível em: [www.gasification.org](http://www.gasification.org). Acesso em julho 2014.

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.

GEROSA, T.M. O estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de São Paulo, 2006.

GONÇALVES, N. D. F. “Método dos Volumes Finitos em Malhas Não-Estruturadas”, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Matemática Aplicada / Departamento de Matemática Pura, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2007.

GUERREIRO, A. Matriz Energética Brasileira e o Hidrogênio. Primeiro Encontro Brasileiro de Energia do Hidrogênio. São Paulo, SP 31 de agosto de 2006. Disponível em: [www.ebeh.int.gov.br/imagens/PDFs/Amilcar%20Guerreiro.pdf](http://www.ebeh.int.gov.br/imagens/PDFs/Amilcar%20Guerreiro.pdf), acesso em 6 de março de 2009.

HERNÁNDEZ, N.L.P. Estudo e Avaliação da Aplicação do Laser de CO<sub>2</sub> na Produção de Resina Epóxi em Microreatores, **Dissertação de mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010.

HESSEL, V.; LÖWE, H.; MÜLLER, A.; KOLB, G., *Chemical Micro Process Engineering-Processing, Applications and Plants*. Wiley: Weinheim, 2005; p 681.

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies, **Catalysis Today**, v. 139, p. 244–260, 2009.

<http://www.slideshare.net/balzasbravas/termogravimetra>

HUNSOM, M.E SAILA, P. Electrochemical **conversion of enriched crude glycerol: Effect of operating parameters**. **Renewable Energy**, v. 74, p. 227-236, 2015.

IZQUIERDO, U.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; REQUIES, J.; GUEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L.; KOLB, G.; ZAPF, R.; GUTIERREZ, A. M.; ARRAIBI, J. R. Hydrogen

production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems, **International Journal of hydrogen energy**, v. 37, p. 7026 - 7033, 2012.

JARDINI, A. L. M., Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia Térmica em 3 Dimensões na construção de Protótipos com aplicação do laser de CO<sub>2</sub>, **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas: 2001.

JARDINI, A.L.; BINELI, A. R. R.; VIADANA, A. M.; BARROS, R. S; GOMES, A. O; MEDINA, L. C; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. CFD simulations and thermal cracking of heavy oil and ultraheavy residues using microreactor. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008. Rio de Janeiro: Editora do IBP, 2008.

JENSEN, K.F. Microreaction engineering—is small better, **Chemical Engineering Science**, v.56, p. 293–303, 2001.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D.R. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics I. isothermal kinetic studies, **Thermochimica Acta**, v. 429, p. 93-102, 2005.

KNOTHE, G. Historical Perspectives on Vegetable Oil-Based Diesel Fuels, *Inform* v.12, p. 1103-1107, nov. 2001 Disponível em:

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*, Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; *Manual do Biodiesel*, Edgard Blücher: São Paulo, 2006, cap. 11.

KOLB, G.; HESSEL, V., Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal* 2004, 98, (1-2), 1-38.

KRUTH, J.P.; Leu, M.C.; Nakawaga, T., Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping, *Annals of the CIRP*, 1998, v. 47, p. 525-540.

LANZETTA, M.; SACHS E. Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution. *Rapid Prototyping Journal*, 2003, v. 9, n. 3, p.157-166.

LEE, K.L.; CHEUNG, K.Y.; LAM, K.L.; HUI, C.W. **Optimization of Multi-Stage Waste Tyre Pyrolysis Process**, 20<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20 S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors) © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, **Applied Energy**, v.84, n.4, p.1083-1095, 2010.

LIMA, Cristiane Brasil. Engenharia Reversa – Estudo de Casos. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 98 p. Dissertação (Mestrado).

LIN, Y.C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **International Journal of hydrogen energy**, p. 1 – 23, 2013.

LV P., Yuan Z., Wu C., Ma L., 2007, Bio-syngas production from biomass catalytic gasification, *Energy Conversion and Management*, 48, 1132–1139.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2<sup>a</sup> edição LTC editora. Rio de Janeiro. 2004. 452p.

MARSCHNER, F.; RENNER, HJ. Gas Production – Steam Reforming of Natural Gas and Others Hydrocarbons, parte integrante da **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2002.

MATA, T.M.; MARTINS, A.A.; CAETANO, N.S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 217–232, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009 (esta no projeto de doutorado)

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.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G. F; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H.; SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass, **Fuel Processing Technology**, v.87, p.461-472, 2006.

OLIVEIRA, P. R. de. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG). Curso de Especialização em Desenvolvimento de Medicamentos Análise térmica aplicada ao desenvolvimento de formulações. Toledo, PR, 2011.

PACHAURI, N., HE, B. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. ASABE Paper No. 066223. St. Joseph, Mich. ASABE, 2006

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.

PENNEMANN, H.; WATTS, P.; HASWELL. S.J.; HESSEL, V.; LOWE, H.; Benchmarking of microreactor applications, **Organic Process Research and Development**, v.8, p. 422–439, 2004.

PERES, A.P.G. Produção de Gás de Síntese a partir da Glicerina, **Tese de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010.

PEROSEVIC, S., RASKOVIC, L. Correlation of reaction kinetic parameters in two component polyurethane systems. *Facta Universitatis* , 70-79,2000.

POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N.N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8912-8920, 2010.

RENKEN, A.; KIWI-MINSKER, L. Microstructured Catalytic Reactors. in: Bruce C.G.a.H.K., ed. *Advances in Catalysis*: Academic Press; 2010.

RINCÓN, L.E; JARAMILLO, C.A.; CARDONA, C.A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 479-487, 2014.

SACHS, E.M.; HAGGERTY, J.S.; CIMA, M.J.; WILLIAMS, P.A.; Three-dimensional printing techniques. US 5.340.656, Apr, 09, 1994.

- SÁNCHEZ, E.A.; D`ANGELO, M.A.; COMELLI, R.A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5902 – 5907, 2010.
- SCARPARO, M., KIEL, A., ZHIYAO, A., FERRARI, C., CHEN, Q., & MILLER, A. (1997). Study of resin based materials using CO<sub>2</sub> laser stereolithography. *Polymer* , 2175-2181.
- SKALA, D., KOPSCH, H., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIC, J. Thermogravimetrically and differential scanning calorimetrically derived kinetics of oil shale pyrolysis. *Fuel* , 1185-1191, 1987.
- SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing, **Angew. Chem.**, v.118, p.4086-4089, 2006.
- SONNTAG, N.O.V. Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat producys, vol. 1, 4<sup>a</sup> Ed, Editora. Swern D., John Wiley & Sons, New York, 1979b.
- SOUZA, A.C.C. e SILVEIRA, J.L. Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks-The case of Brazil, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1835–1850, 2011.
- STEIN Y.S; ANTAL M.J. Jr. A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.4, p.283-296, 1983.
- SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HÃO, S.; Int. J. Hydrogen Energy 2004, 29, 1075. University Press. 2002. 1012 p.
- TOVAR, L. P.; WOLF MACIEL, M. R., ARAUJO, A. S.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELA, C. B.; MEDINA, L. C. Kinetic study on catalytic cracking of Brazilian high-boiling-point petroleum fractions. **J Therm Anal Calorim.** 2011
- VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Production of Hydrogen and Syngas via Steam Gasification of Glycerol in a Fixed-Bed Reactor. **Top Catal**, v.49, p.59-67, 2008a.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. **Bioresource Technology**, v.99, p.4476-4483, 2008b.

VÁSQUEZ-ALVAREZ, E.; DEGASPERI, F.T.; MORITA, L.G.; GONGORA-RUBIO, M.R.; GIUDICI, R. Development of a micro-heat exchanger with stacked plates using LTCC technology. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. 27:483-497; 2010.

VOLPATO N. Prototipagem Rápida: Tecnologias e aplicações. Sao Paulo: Edgard Blucher, 2007.

WEN, G.; XU, Y.; MA, H.; XU, Z.; TIAN, Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6657 – 6666, 2008.

WIEZOREK, B., SCHILLER, A., BAYKUT, G., WANCZEK, K.P. An infrared pyrolyzer for analysis of solid samples by gás chromatography/mass spectrometry, **Rev. Sci. Instrum**, v. 63, p. 5607, 1992; doi: 10.1063/1.1143390

[www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20011101\\_gen-346.pdf](http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20011101_gen-346.pdf), acesso em: 05 de maio de 2010.

YAN, X.; GU, P. A review of rapid prototyping technologies and systems. **Computer Aided Design**, v. 28, n. 4, p.307-318, 1996.

YOUJUN, S., SHEN, H., ZHENQIANG, Y., HU, J. Temperature gradient mechanism in laser forming on thin plate. **Optic & laser technology** , 858-863, 2007.

ZCORP, [www.zcorp.com](http://www.zcorp.com), Z Corporation.

ZHANG, X.; STEFANICK, S.; VILLANI, F.J.; Application of microreactor technology in process development, **Organic Process Research and Development**, v.8, p. 455–460, 2004.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source tovaluable commodity chemicals, **Chem. Soc. Rev.**, v.37, p.527, 2008.

## **PUBLICAÇÕES:**

**PERES, A. P. G.** ; LUNELLI, B. H. ; R., Maciel Filho . APPLICATION OF BIOMASS TO HYDROGEN AND SYNGAS PRODUCTION. Chemical Engineering Transactions, v. 32, p. 589-594, 2013.

BINELI, A. R. R. ; BARBOSA, M. I. R. ; **PERES, A. P. G.** ; JARDINI, A. L. ; MACIEL FILHO, R. . Surface Morphology of a Catalytic Wall Microreactor Constructed by Direct Metal Laser Sintering Process. Chemical Engineering Transactions, v. 24, p. 223-228, 2011.

**PERES, A. P. G.** ; N. L. da Silva ; M. R. Wolf Maciel ; R., Maciel Filho . Syngas Production from Crude Glycerol Using Pyrolysis. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, v. 5, p. 141-145, 2010.

BINELI, A. R. R. ; **PERES, A. P. G.** ; BERNARDES, L. F. ; JARDINI, A. L. ; MACIEL FILHO, R. . Design of Microreactor by Integration of Reverse Engineering and Metal Laser Sintering Process. Proceedings of the 5th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells WICaC 2010, v. 1, p. 59-67, 2010.

**PERES, A. P. G.** ; DA SILVA, N. de L. ; WOLF MACIEL, M. R. . Syngas Production and Optimization from Glycerol Pyrolysis. International Review of Chemical Engineering (Testo Stampato), v. 2, p. 305-309, 2010.

**PERES, A. P. G.** ; D. R. de Lima ; N. L. da Silva ; WOLF MACIEL, M. R. . Syngas production and optimization from glycerol pyrolysis. Chemical Engineering Transactions, v. 20, p. 333-338, 2010.

## **Patente:**

MACIEL FILHO, R.; **PERES, A. P. G.**; [JARDINI, A. L.](#); [BINELI, A. R. R.](#) . EQUIPAMENTO, PROCESSO E SISTEMA DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA GLICERINA. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130319767, data de depósito: 12/12/2013, título: "EQUIPAMENTO, PROCESSO E SISTEMA DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA GLICERINA" , Instituição de registro:INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.



## *Anexo 1: Simulação numérica, métodos numéricos e métodos de volumes finitos*

### **SIMULAÇÃO NUMÉRICA, MÉTODOS NUMÉRICOS E MÉTODOS DE VOLUMES FINITOS.**

A simulação numérica, por sua vez, praticamente não apresenta restrições práticas, podendo resolver problemas complexos com condições de contorno gerais, definidos em geometrias também complexas e apresentando os com uma rapidez muito grande. Quando comparados com a experimentação em laboratório, que possui muitas vezes altíssimo custo e nem sempre pode ser realizada por questões de segurança, como é o caso da transferência de calor no núcleo de reatores nucleares, ou pela dificuldade de reprodução das condições reais, como por exemplo, no escoamento supersônico a grandes altitudes (MALISKA, 2004).

A associação adequada da simulação numérica com experiências selecionadas em laboratório resultará em custo e tempo do projeto de um novo equipamento sensivelmente reduzidos.

#### **Fluidodinâmica Computacional (CFD)**

De acordo com BINELI (2009) CFD (Computational Fluid Dynamics) ou Fluidodinâmica Computacional é a análise de sistemas envolvendo o movimento de fluidos, com ou sem transferência de calor, massa, e reações químicas, por meio de solução numérica de equações diferenciais (transporte de massa, quantidade de movimento e energia) dos fluidos.

Algoritmos numéricos compõem a estrutura dos códigos de CFD para solucionar problemas envolvendo escoamento de fluidos. Para possibilitar um acesso mais fácil ao seu poder de resolução, a maioria dos softwares de CFD inclui sofisticadas interfaces com o

usuário para a caracterização do problema e análise dos resultados. Desta forma, os códigos CFD contêm três elementos principais: Pré-processador, Processador ou “solver” e um pós-processador (BINELI, 2009).

**Pré-processador:** consiste na caracterização computacional de um problema físico real por meio de uma interface amigável e um adequado ajuste da realidade no plano computacional para ser utilizado pelo processador. As atividades neste estágio envolvem:

- Definição da geometria da região de interesse: o domínio físico;
- Geração da malha: subdivisão do domínio em um número de pequenos subdomínios ou volumes finitos que no todo compõem a malha numérica (domínio computacional);
- Seleção do modelo para caracterização dos fenômenos físico-químicos;
- Definição das propriedades dos fluidos;
- Especificação das condições de contorno, que coincidem ou fazem fronteira com os limites do domínio espacial.

**Processador:** A principal técnica de solução numérica implementada nos códigos comerciais de CFD é a dos volumes finitos. As principais diferenças entre as diferentes técnicas estão associadas com a forma matemática das aproximações e com os processos de discretização das equações diferenciais parciais. Em geral, os métodos numéricos que formam a base do solver realizam os seguintes passos:

- Aproximação das variáveis através de métodos de interpolação;
- Discretização das equações do modelo;
- Solução das equações algébricas.

**Pós-processador:** São ferramentas para a visualização dos resultados numéricos, os quais incluem:

- Visualização da geometria e malha;
- Gráficos e vetores;
- Gráficos de contorno (linhas e preenchimento);
- Trajetórias de partículas e linhas de corrente;

- Animações.

Para se obter a solução numérica para qualquer problema físico, inicialmente, requer-se a habilidade da criação de um modelo matemático correspondente. O modelo deve ser construído de tal forma que possa ser resolvido em tempos de computação não proibitivos e que os resultados apresentem adequadamente o fenômeno considerado. E ainda, para produzir qualquer simulação computacional é requerida, inicialmente, uma análise dos parâmetros e dados envolvidos no caso, para que estes sejam fornecidos ao programa. Por isso, uma boa capacidade de “modelização” é necessária, porque em todos os problemas, mesmo o mais simples, são necessárias suposições para reduzir a complexidade a um nível gerível, entretanto, as características mais salientes do problema devem ser preservadas. A adequação destas simplificações rege a qualidade das informações geradas pelo CFD, de tal forma que o usuário deve saber continuamente de todas as hipóteses que tenham sido feitas (BINELI, 2009).

Segundo o mesmo autor, é importante compreender o funcionamento do algoritmo de solução numérica, em que três conceitos matemáticos são importantes para determinar o sucesso ou não de tais algoritmos: convergência, consistência e estabilidade. A convergência é a propriedade de um método numérico produzir uma solução que se aproxima da solução exata. Em um método consistente, o erro entre a equação discretizada e a equação original tende a zero assim como o espaçamento da malha tende a zero. Estabilidade dá uma indicação de que a solução não cresce muito rapidamente para pequenos intervalos de tempo, para isto deve-se assegurar que o erro local não é aumentado indefinidamente, a fim de obter limitação do erro global.

Erros de truncamento, oscilações e divergência dos resultados podem ocorrer, se o modelo não for bem implementado. Para que isso não ocorra é necessário fazer uma exposição clara das razões pelas quais a simulação será realizada e da física da situação. Uma vez que tenham sido produzidas, pode ser traduzido no conjunto de dados que é exigido pela simulação (BINELI, 2009).

Apesar de todos os avanços do poder computacional, a análise fluidodinâmica envolve acesso a hardware com grande poder de processamento, sendo que os custos do trabalho não são insignificantes, por isso, deve haver boas razões para o exercício de tal

simulação, no qual o analista deve explorar estas razões em primeiro lugar. O analista deve também ser capaz de decidir se uma simulação CFD dará, ou não, os resultados necessários.

### **Solução analítica versus numérica**

Obter a solução analítica das equações de transporte é raramente possível, pois são equações fortemente acopladas e não lineares, e nos problemas práticos de engenharia, o domínio da solução é na maioria das vezes complexo. Estas equações, no entanto, podem ser propícias a soluções analíticas quando simplificadas através de hipóteses. Soluções analíticas são denominadas soluções exatas e são aplicadas para cada tempo ou domínio no espaço, são também conhecidas como soluções contínuas. Já as soluções numéricas são obtidas pela escolha de alguns pontos dentro do domínio do problema (malha computacional). Também, são chamadas de soluções discretas, obtidas somente por meio de métodos numéricos, os quais são intermediários entre a física incorporada nas equações de transporte e os cálculos que podem resolvê-los, gerando as soluções. Esse processo é bastante diferente do processo pelo qual são desenvolvidas soluções analíticas (BINELI, 2009).

### **Métodos Numéricos**

O engenheiro ou pesquisador tem, geralmente, a disposição três ferramentas úteis para desenvolver e/ou analisar suas investigações: Métodos experimentais, gerando informações empíricas que podem ser interpretadas com base de conhecimentos de teorias; Modelos Matemáticos com soluções analíticas e; Modelos Matemáticos com soluções numéricas. Estes modelos matemáticos possibilitam a simulação computacional do processo permitindo identificar o impacto das condições operacionais e de projeto.

Segundo MALISKA (2004), uma grande parcela dos problemas de engenharia depende, para a obtenção de resultados, da solução de uma única ou até de um sistema de equações diferenciais (EDPs). Até a primeira metade deste século buscou-se, de forma

intensa, a solução analítica destas equações utilizando uma grande gama de ferramentas matemáticas como transformadas, solução por séries, etc. Com este esforço concentrado foram obtidos alguns resultados e muitas equações diferenciais puderam ser resolvidas. No entanto, quase todas estas respondem por problemas físicos simples e não representam uma amostra significativa dos problemas de engenharia que normalmente tem geometria e condições de contorno complexas. Desta forma, a partir da segunda metade do século XX, este panorama foi completamente modificado. Deixou-se de buscar a solução puramente analítica para estes problemas e passou-se a trabalhar com os métodos numéricos na tentativa da obtenção de soluções aproximadas.

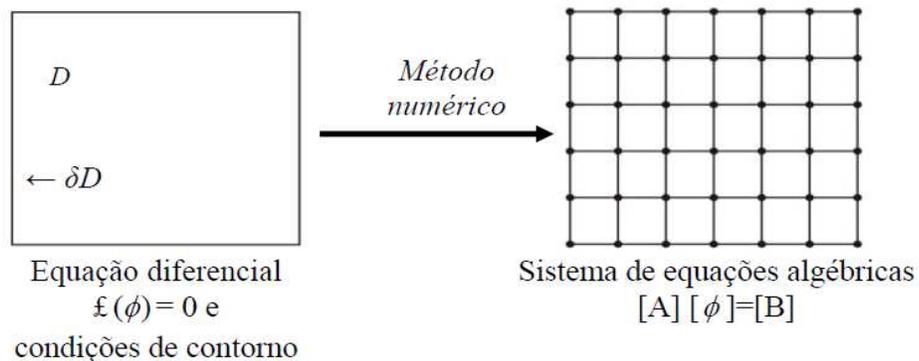
Foi com o desenvolvimento e disponibilidade de computadores de alto desempenho (alta velocidade de processamento de informações e capacidade de armazenamento), que os métodos numéricos, ou simulação computacional, conquistaram grande notabilidade entre os analistas numéricos, engenheiros e pesquisadores devido a capacidade que apresentam de resolver problemas complexos, podendo ser consideradas condições de contorno gerais, praticamente sem restrições, reduzindo-se muito o custo e o tempo de análise/desenvolvimento do projeto (MALISKA , 2004; GONÇALVES, 2007).

Os métodos numéricos resolvem uma ou várias EDPs obtidas do modelamento matemático do problema investigado. A resolução consiste na substituição das derivadas existentes nestas equações, por expressões algébricas aproximadas que envolvem a função incógnita, ou seja, transformar uma EDP, definida no domínio  $D$ , em um sistema de equações algébricas (MALISKA, 2004).

Na solução numérica, aceita-se como hipótese inicial, ter um número discreto de pontos, isto é, um número finito de pontos (ditos pontos nodais), e também que a solução terá um determinado erro que pode ser controlado a partir desta quantidade de pontos, conforme mostra a Figura I.1. Quanto maior for o número de pontos mais perto da solução exata ficará a solução numérica. Porém, quanto maior a quantidade de pontos, maior será o número de variáveis, o número de equações e, conseqüentemente, o esforço computacional para encontrar os valores desejados (MALISKA, 2004; MARTINS *et al.*, 2009).

Para DATE (2002), as principais etapas envolvidas para chegar a soluções numéricas para as equações de transporte, são:

1. Dada a situação de fluxo de interesse, definir o domínio físico;
2. Selecionar as equações de transporte apropriadas. Definir as condições de contorno no domínio para cada variável. Definir também as propriedades do fluido;
3. Escolher os pontos, dentro do domínio, a fim de mapeá-lo por meio de uma malha. Construir os volumes de controle em torno de cada nó;
4. Integrar a Equação de Transporte ao longo do volume de controle de forma a converter a EDP em uma expressão algébrica;
5. Desenvolver um método numérico para resolver o conjunto de equações algébricas;
6. Conceber um programa de computador para implementar o método numérico;
7. Interpretar os resultados;
8. Exibir os resultados.



**Figura I.1.** A tarefa do método numérico (MALISKA, 2004).

Existem muitas metodologias aplicadas na solução numérica que tem como base a discretização do domínio de cálculo, sendo que as mais aplicadas são Método das Diferenças Finitas (MDF), Método dos Elementos Finitos (MEF) e o Método dos Volumes Finitos (MVF).

A metodologia CFD que utiliza o método numérico baseado no MVF consiste na discretização do domínio em inúmeros volumes de controle sobre os quais serão realizados

balanços de massa, quantidade de movimento e energia a partir da solução das equações diferenciais parciais para a predição quantitativa das características dos escoamentos.

### **Método dos Volumes Finitos**

O Método dos Volumes Finitos (MVF) consiste em aproximar a equação que representa o fenômeno através da conservação da propriedade do material em um volume elementar. Isto pode ser feito fazendo um balanço da propriedade em questão no volume elementar ou de controle ou por meio da integração sobre o volume de controle, no tempo e no espaço, da equação na forma conservativa (MALISKA, 2004; BINELI, 2009).

Segundo MALISKA (2004), estes dois processos são equivalentes, uma vez que, para deduzir as EDPs que representam os fenômenos físicos, é necessário primeiro realizar um balanço em um volume de controle, fazendo-se, em seguida, o processo de limites para obter a equação diferencial. Em outras palavras, o conceito chave usado durante toda a formulação de Volumes Finitos é o princípio de conservação de uma determinada quantidade física  $\phi$  (massa, quantidade de movimento, energia, etc) expressa pelas equações governantes sobre qualquer volume finito, também denominado volume de controle (GONÇALVES, 2007; BINELI, 2009).

O domínio é discretizado em um conjunto de volumes de controle não sobrepostos, que podem ser irregulares no tamanho e na forma. Os valores de uma variável  $\phi$  são, então, armazenados no centro dos volumes de controle, ou seja, nos vértices dos triângulos da malha. As equações discretizadas da variável dependente  $\phi$  são obtidas integrando a equação governante sobre cada um dos volumes de controle no domínio. O processo de discretização torna-se mais conveniente reconhecendo-se o fato que todas as equações governantes relevantes possuem uma forma comum, isto é, a forma da Equação Geral de Transporte (Equação 1) (GONÇALVES, 2007).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\nabla \rho \vec{V} \phi) = \nabla \cdot (T \nabla \phi) + S_\phi \quad (1)$$

onde,  $\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)$  é a taxa de acúmulo da propriedade  $\phi$  em um elemento infinitesimal (termo não estacionário),  $\nabla(\rho\vec{V}\phi)$  é a taxa líquida da propriedade  $\phi$  deixando o volume infinitesimal por convecção (termo convectivo),  $\nabla(T\nabla\phi)$  é a taxa de aumento da propriedade  $\phi$  por difusão (termo difusivo) e  $S_\phi$  é a taxa da propriedade  $\phi$  devido as fontes (termo fonte).

A forma da Equação Geral de Transporte (Equação 8) é denominada forma conservativa, ou forma divergente, e caracteriza-se pela presença dos termos relativos aos fluxos convectivos da variável  $\phi(\rho\vec{V}\phi)$  dentro das derivadas em relação às coordenadas espaciais, quaisquer outras formas são ditas não conservativas. A forma conservativa é obtida diretamente através da aplicação do Princípio da Conservação na variável dependente de interesse, em um volume infinitesimal, sendo também utilizada na derivação do Método dos Volumes Finitos (MALISKA, 2004).

O MVF, assim como as demais técnicas numéricas, transfere informações das fronteiras, condições de contorno, que são especificadas para o interior do domínio de solução, obtendo a distribuição espacial e temporal ( $f = f(x,y,z,t)$ ) da variável dependente em pontos discretos. De forma simplificada, o MVF consiste das seguintes etapas:

1. Divisão do domínio de solução em volumes de controle finitos;
2. Integração da EDP nos volumes de controle finitos, nos quais foi dividido o domínio de solução;
3. Discretização de cada termo da EDP de modo a convertê-la em um conjunto de equações algébricas;
4. Solução do sistema de equações algébricas resultante, utilizando métodos iterativos.

## **Anexo 2: Método Analítico - CG**

Para o desenvolvimento do método foi preciso conhecer a amostra a qual se pretendia analisar. Como se trata de uma amostra resultante do processo da pirólise da glicerina, sabe-se que os produtos gasosos a serem identificados são os seguintes: Hidrogênio ( $H_2$ ); monóxido de carbono ( $CO$ ); dióxido de carbono ( $CO_2$ ); metano ( $CH_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ); etileno ( $C_2H_4$ ); propano ( $C_3H_6$ ) e butano ( $C_4H_8$ ). Três padrões contendo esses gases em concentrações diferentes já pré determinadas foram fornecidas pela White Martins.

O desenvolvimento do método conta com a determinação do fluxo que irá passar pela coluna, temperatura do forno, injeção *split* (com divisão) ou *splitless* (sem divisão) e giro de válvula. Primeiramente, para determinar qual o melhor fluxo da coluna foram testados três fluxos: 10 ml/min; 12 ml/min; 15 ml/min e 18 ml/min em uma temperatura constante de 60 °C. Em seguida foi testado qual seria a melhor temperatura para o forno, lembrando que essa temperatura deve atender as limitações da coluna usada. Como no primeiro teste a temperatura foi constante a 60 °C, pode-se tirar conclusões para essa etapa seguinte. Com o fluxo constante, testou a seguintes rampas de temperatura: 1) temperatura inicial de 40 °C permanecendo durante 6 minutos, após esse tempo a temperatura foi aumentada em 10 °C/min até 120 °C permanecendo nessa temperatura até o final da análise; 2) temperatura inicial de 60 °C permanecendo durante 6 minutos, após esse tempo a temperatura foi aumentada em 10 °C/min até 140 °C permanecendo nessa temperatura até o final da análise; 3) temperatura inicial de 40 °C permanecendo durante 6 minutos, após esse tempo a temperatura foi aumentada em 20 °C/min até 120 °C permanecendo nessa temperatura até o final da análise; 4) temperatura inicial de 40 °C permanecendo durante 4 minutos, após esse tempo a temperatura foi aumentada em 60 °C/min até 140 °C permanecendo nessa temperatura até o final da análise; entre outras rampas. Ainda foi testado o modo de injeção *split* e *splitless*.

Todos esses testes foram realizados utilizando somente uma coluna do equipamento, a coluna HP-PLOT Q. Sabendo o tempo de retenção de cada gás foi determinado o tempo de giro da válvula (abre e fecha) para a amostra passar pela outra

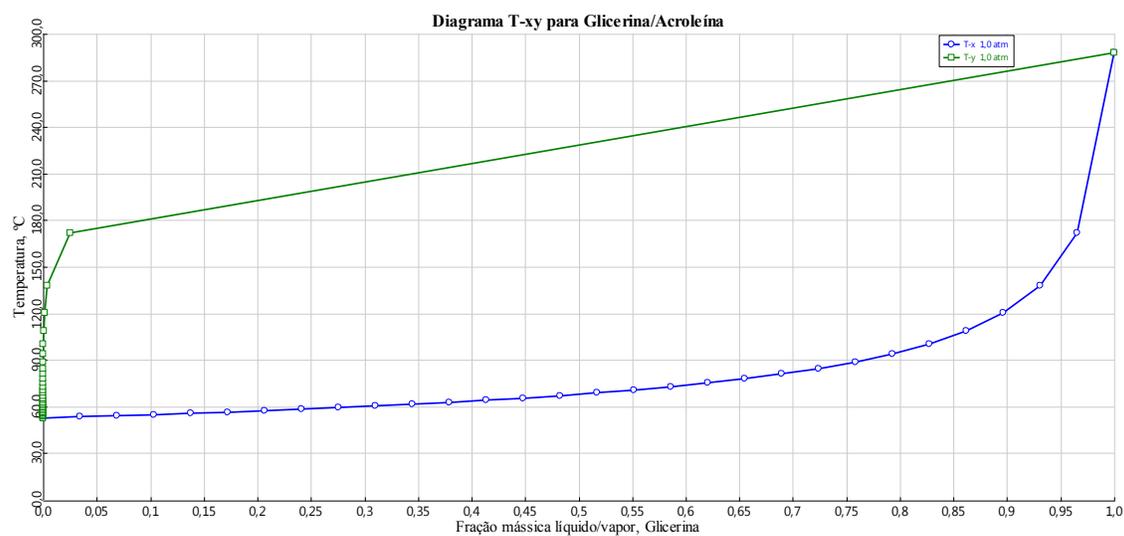
coluna (peneira molecular), pois nem todos os gases da amostra podem passar por essa coluna, o CO<sub>2</sub>, por exemplo, é um contaminante para a coluna. Então, determinou que o melhor método é: fluxo de coluna igual a 18 ml/min; rampa de temperatura: temperatura inicial de 40 °C permanecendo durante 4 minutos, após esse tempo a temperatura foi aumentada em 60 °C/min até 140 °C permanecendo nessa temperatura até o final da análise e modo de injeção *split* 5:1.

Para validação do feito, experimentos foram realizados na planta de pirólise disponível em nosso laboratório.

Esse equipamento conta ainda com um metanador e a amostra pode ou não passar por ele. Testes futuros serão realizados para determinar o tempo de giro da válvula que controla o fluxo do metanador para que nem todos os gases passem por ele.

### Anexo 3: Diagrama de Fases

A Figura I.2, apresenta o diagrama de fases (líquido/vapor) para as substâncias, glicerina e acroleína. A partir do diagrama de fases dessas substâncias é possível notar que na temperatura de 190 °C a glicerina e acroleína encontram-se na fase de vapor. Esse diagrama foi considerado para definir a temperatura de aquecimento do microrreator.



**Figura I.2.** Diagrama de fases (líquido/vapor) para as substâncias - glicerina e acroleína