UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

AYMER YEFERSON MATURANA CORDOBA

Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como
alternativa de aproveitamento energético sustentável

São Carlos
2011

AYMER YEFERSON MATURANA CORDOBA

Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como
alternativa de aproveitamento energético sustentável

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em Engenharia
Mecânica.

Área de concentração: **Térmicas e Fluidos**

Orientador: **Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso**

São Carlos
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M445e Maturana Cordoba, Aymer Yeferson.
Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira
como alternativa de aproveitamento energético
sustentável. / Aymer Yeferson Maturana Cordoba ;
orientador Josmar Davilson Pagliuso. São Carlos, 2011.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmicas e
Fluidos)-- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2011.

1. Biodiesel. 2. Glicerol. 3. Emissões. 4. Acroleína.
5. Biocombustíveis. 6. Energia. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **AYMER YEFERSON MATURANA CORDOBA**

Título da tese: **“Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável”.**

Data da defesa: 10/11/2011:

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Josmar Davilson Pagliuso (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Antonio Moreira dos Santos**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Dr^a. **Ivonete Ávila**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Dr. **Lourival Jorge Mendes Neto**
(Vale Soluções em Energia S/A)

Aprovado

Prof. Dr. **Caio Glauco Sanches**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP).

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

*Ao meu querido filho Abraham e à minha esposa Sandra
por serem minha luz, meu apoio e companhia sem igual nesta aventura.*

*À minha mãe Antonia, meu pai Abraham (in memoriam),
meus irmãos Edinson, Elimeleth, Agner, Zamir, Oduber e Lenis, familiares
e amigos, minha motivação constante...*

Agradecimentos

À Deus, meu guia, meu suporte.

Ao meu orientador, Professor Doutor Josmar Davilson Pagliuso pelo generoso apoio, experiência, incomparável critério e por ser uma excelente pessoa.

Ao Professor Doutor Eduardo Cleto Pires e família pela confiança e apoio na fase inicial desta aventura.

À minha amiga, Doutora Tatiana Rodrigues, gestora da minha chegada ao Brasil.

Ao Professor Doutor Antonio Moreira dos Santos por compartilhar genuinamente seu conhecimento, grande experiência, amabilidade, pelo desenvolvimento da fornalha e pelas visitas ao laboratório para contribuir com o trabalho.

Ao Técnico Helio Trebi por sua excepcional capacidade para ajudar a resolver problemas. Sem sua ajuda profissional este projeto teria uma história muito mais difícil.

Ao Doutor Edmilson de Souza, pela ajuda, companhia e por me permitir compartilhar com sua bela família.

Ao Doutor Gustavo Rodrigues de Souza pelo desenvolvimento da fornalha e por compartilhar suas experiências.

Ao Professor Doutor Sergio Fontes, pela doação do tanque que foi adaptado para o pré-aquecimento da glicerina.

Às Doutoras Paula Crkovic e Ivonete Ávila, aos Mestres Edegar Hiari e Daniela Mortari e ao formando Daniel Mazak, pela colaboração, aporte técnico, acompanhamento e valiosos conselhos.

À Sra. Silvia Helena Caruso pela valiosa ajuda e acompanhamento na escrita do

português.

Aos meus amigos estudantes e residentes Colombianos, Peruanos, Mexicanos e de outras nacionalidades por, me oferecer em São Carlos amizade, companhia e solidariedade.

Ao pessoal do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) e do Departamento de Engenharia Mecânica, em especial aos técnicos Jorge N. dos Santos, Roberto C. Pratavieira, José Bogni, Roberto A. Lourenço e Theodomiro F. Luchesi, do Laboratório de Termodinâmica por seu suporte técnico e ajuda.

À Ana Paula e às funcionárias da Secretaria de Pós-Graduação, ao Maragno, Cristina, Juliana e João da Secretaria do Departamento de Engenharia Mecânica pela ajuda, paciência e permanente colaboração.

Aos companheiros estudantes do NETeF por compartilhar o dia a dia.

À Biocapital S.A. pela doação da glicerina bruta usada nos testes realizados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil (CNPq), pelo valioso apoio financeiro através da bolsa de doutorado que me foi concedida (Processo 141547/2008-1) e também no projeto de desenvolvimento da fornalha.

Resumo

MATURANA, Aymer. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Nesta tese investiga-se e avalia-se a combustão direta da glicerina bruta e loira, co-produto e derivado, respectivamente, do processo de fabricação do biodiesel como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Focaliza-se especialmente nos aspectos ambiental, técnico e econômico considerando as emissões, a transferência de calor associada e os aspectos operacionais como o eixo principal do estudo. Visa aumentar o conhecimento atual a respeito e contribuir para a melhoria das perspectivas da indústria do biodiesel e de uma parte da população. Para a combustão de glicerina bruta proveniente do processo de fabricação de biodiesel de sebo bovino desenvolveu-se um queimador tipo vórtice para glicerina bruta, avaliaram-se e quantificaram-se as emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos totais, formaldeído, acetaldeído e acroleína, sendo também avaliados os efeitos mutagênicos potenciais dos gases produzidos. Da mesma forma foi estudada a composição físico-química, poder calorífico, decomposição térmica e a transferência de calor associada, além dos parâmetros operacionais da combustão, entre eles, a relação ar-combustível, temperatura de chama adiabática e o desempenho geral do processo para diferentes coeficientes de excesso de ar. Os ensaios foram desenvolvidos utilizando-se uma fornalha flamo tubular dotada de 12 câmaras calorimétricas e totalmente instrumentada com sensores de temperatura e sondas para análise contínua de gases em analisadores automáticos, fornecimento e controle de água de resfriamento e sistema de captação de dados em tempo real. Adicionalmente aos requisitos do estudo, foi necessário o desenvolvimento de sistemas e equipamentos auxiliares como a unidade de acondicionamento e alimentação de glicerina bruta e métodos de filtragem. Paralelamente, os efeitos mutagênicos e tóxicos foram avaliados sobre o bio-sensor *Tradescantia* (Clone KU-20), adaptando câmaras de intoxicação e técnicas de análise biológica desenvolvidas previamente. Os resultados foram processados, avaliados e comparados com as emissões e comportamento observado durante a combustão direta do óleo diesel, constatando-se que a combustão direta de glicerina bruta é um processo viável e suas emissões de CO, NO_x, SO₂ e HCT foram em média 39%, 75%, 69% e 38% respectivamente menores do que as do óleo diesel, porém o material particulado emitido pela glicerina bruta, e ainda mais pela loira, foi várias vezes superior do que com óleo diesel. Do mesmo modo, o nível de acroleína detectado no gás de combustão de glicerina bruta (214 ppbv) aparentemente não representa perigo para a população. Igualmente a energia produzida a partir da glicerina bruta resultou 61% e 58% mais barata do que com óleo diesel e glicerina loira respectivamente em condições semelhantes. No entanto, certamente verificou-se que a combustão de glicerina bruta é um processo tecnicamente mais complexo quando comparado com a dos combustíveis convencionais e evidenciou-se a necessidade de fazer um controle adequado das partículas emitidas para avançar no desenvolvimento do processo. Desta forma o presente estudo constitui-se em uma fonte importante de informação sobre a glicerina bruta e outros combustíveis similares para autoridades ambientais, indústrias e pesquisadores.

Palavras-Chave: Glicerol, emissões, acroleína, biocombustíveis, biodiesel, energias renováveis.

Abstract

MATURANA, Aymer. **Study of direct crude and technical Glycerin combustion as a sustainable alternative energy use**. 2010. Thesis (Doctoral) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

This thesis investigated and evaluated on the assessment of the direct combustion of crude and technical glycerin, by-product and derivative respectively of Brazilian biodiesel manufacture process, as an alternative of sustainable energy use. The main axis of the study were the environmental, technical and economical aspects, focusing in emissions, heat transfer and the operational parameters associated with the combustion of crude and technical glycerin. It aims to increase the knowledge on the matter and contribute to the improvement of the economic and environmental perspective of biodiesel industry and isolated populations. It was evaluated the combustion of crude glycerin from bovine tallow biodiesel and technical glycerin from soy biodiesel process. Due to commercial unavailability of a capable burner for burning glycerin, a swirl burner was developed for crude and technical glycerin combustion, but it was also used successfully in other alternative fuels as raw bovine tallow and diesel. Emissions of sulphur and nitrogen oxides, total hydrocarbons, carbon monoxide, carbon dioxide, formaldehyde, acetaldehyde and acrolein were analyzed and quantified. Similarly, the mutagenic potential of gases was evaluated, as well as the calorific power, thermal decomposition behavior, the associated heat transfer and fundamentals operational parameters such as adiabatic flame temperature, air-fuel ratio and others. A experimental technique for mutagenic and toxicological effects assessment of combustion gases was analyzed and standardized, as well as the calorific power, the associate heat transfer and fundamentals operational parameters. The study was developed using a fully instrumented flame tube furnace, a swirl burner, continuous gas analyzers, a chromatograph, a thermogravimetric analyzer, automatic data acquisition systems and other auxiliary equipment. The mutagenic potential of the combustion gases was studied on biosensor *Tradescantia* clone KU-20 assay, using chambers of intoxication and biological analytical techniques previously developed and others specially adapted. The results were compared with the performance of diesel at similar conditions and finding that the direct combustion of crude glycerin is a feasible process. In addition, the emissions of CO, NO_x, SO₂ and THC were 39%, 75%, 69% and 38% correspondingly smaller than those of diesel. The particulate matter emitted by crude glycerin combustion and even more, by technical glycerin, was several times higher than those emitted by the diesel. Also, the emission of acrolein detected in flue gas from crude glycerin (214 ppbv), apparently have not represents danger to the population. Simultaneously was observed that the energy produced from crude glycerin was 61% and 58% cheaper than the energy from diesel and technical glycerin respectively under similar conditions. But certainly, it was found

that the crude glycerin combustion is a more complex process compared with the combustion of conventional fuels.

Keywords: *Glycerol, emissions, acrolein, biofuels, biodiesel, alternative energy*

Lista de Figuras

Figura 1- Formulas químicas do glicerol: a-empírica, b-molecular, c- estrutural.....	43
Figura 2- Distribuição das aplicações do glicerol por Indústria (Baseado em MANEELY, 2006; PAGLIARO et al., 2007; USSEC, 2007).....	47
Figura 3- Preço mundial da glicerina bruta (GB) e glicerina refinada (GR) em perspectiva com a produção global de biodiesel (baseado em dados de OLEOLINE, 2005, 2006; USDA, 2008; IEA, 2004; ENERS, 2010;USSEC, 2007).....	48
Figura 4- Evolução dos preços da glicerina bruta em Europa, Estados Unidos, China e America do Sul em 2010 (baseado em dados de OLEOLINE, 2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2011).	49
Figura 5- Queimador utilizado por Striugas et al., 2008.....	55
Figura 6- Queimador utilizado por Metzger B., 2009	56
Figura 7- Queimadores utilizados por Bohon et al., 2011: a- 7 kW, b- 82 kW	58
Figura 8- Formulas químicas da acroleína: a- empírica, b-molecular, c-estrutural.....	62
Figura 9- Sequência metodológica da pesquisa.....	71
Figura 10 - Bancada experimental usada para os ensaios de combustão: a - Fornalha; b - Queimador; c - Unidade de aquecimento e pré-acondicionamento de glicerina; d - Manômetros diferenciais; e – Sistema de aquisição de dados; f – Analisadores de gases; g – Gases de calibração	72
Figura 11- Esquema detalhado da bancada experimental: a – Frontal; b – Superior	74
Figura 12- Glicerina bruta empregada no estudo	75
Figura 13- Glicerina loira empregada no estudo	75
Figura 14- Detalhe de um modulo da fornalha utilizada (SOUZA et al., 2009).....	78
Figura 15 - Fornalha flamotubular utilizada: a - Exterior, b - Interior	79
Figura 16- Queimador SST 03 – D122 – UOP, marca Incoetermic usado inicialmente	80

Figura 17- Queimador tipo vórtice desenvolvido e utilizado no presente estudo	81
Figura 18- Unidade de fornecimento, aquecimento e filtragem de glicerina	82
Figura 19- Detalhe do sistema de medição de temperatura: a - Configuração geral, b - Termopar na saída da água de um calorímetro, c - Termopar para medição da temperatura da chama e sonda para amostragem de gás.	84
Figura 20: Detalhe do Sistema de medição da vazão de água: (a) Placa de orifício, (b) Manômetro diferencial invertido, (c) Fornecimento de ar para nivelção do manômetro diferencial.	85
Figura 21: Medição da vazão de ar	86
Figura 22: Aquisição de dados	87
Figura 23: Interface do aplicativo de registro de dados	87
Figura 24: Analisadores de gases HORIBA	88
Figura 25: Analisador de gases TECNOMOTOR	89
Figura 26: Calorímetro IKA-WERKE, modelo C2000.....	90
Figura 27: Reômetro BROOKFIELD DVIII+	91
Figura 28: Balança termogravimétrica Shimadzu TG-51H	92
Figura 29: Cromatografo líquido de alta eficiência (HPLC) e integrador	93
Figura 30: Clone KU-20 da <i>Tradescantia</i> no NETeF, (OLIVEIRA, 2005)	97
Figura 31: a - Pedúnculos sendo intoxicados, b - Pedúnculos sendo aerados após intoxicação, c - Flores abertas e flores colhidas, d - Flores guardadas em placas.	97
Figura 32: Células mutagênicas (rosas) em pêlos estaminais (MAZAK et al., 2010).	97
Figura 33: Descrição dos fluxos de massa para a primeira célula calorimétrica da fornalha	105
Figura 34: Volume de controle para o calculo da temperatura adiabática de chama	110
Figura 35: Balanço térmico	113
Figura 36: Tentativa de atomização de glicerina bruta: (a) No queimador convencional utilizado (b) No queimador tipo vórtice desenvolvido	124

Figura 37: Massa viscosa de glicerina bruta quente saindo.	125
Figura 38: Protótipo inicial do queimador tipo vórtice desenvolvido: (a) fotografia do queimador em operação, (b) Padrão de recirculação interna assumido	132
Figura 39: Ajuste hidráulico no queimador.....	134
Figura 40: Protótipo final do queimador: a - Chama produzida pelo queimador em combustão livre com glicerina bruta; b - Esquema do desenho geral.....	137
Figura 41: Ensaio de acoplamento do queimador com extensão reta adicional (a) extensão metálica, (b) extensão de material refratário tipo “tijolo”	138
Figura 42: Depósitos de sais deixados pela combustão de glicerina loira sobre a superfície de uma extensão metálica adicional acoplada na saída do queimador.....	143
Figura 43: Teste ilustrativo da condutividade elétrica realizado para a glicerina loira	143
Figura 44: Poder calorífico superior da glicerina bruta e loira comparado com outros combustíveis.....	145
Figura 45: TG e DTG para a glicerina bruta utilizada	146
Figura 46: TG e DTG para a glicerina loira utilizada	148
Figura 47: TG e DTG para glicerol USP (99,9% puro).....	149
Figura 48: Variação da viscosidade dinâmica para a glicerina, (a) bruta; (b) loira.....	152
Figura 49: Variação da viscosidade dinâmica para o óleo diesel	152
Figura 50: Efeito do preaquecimento (avermelhamento) da câmara do queimador na combustão de glicerina bruta	154
Figura 51: Comparação das chamas produzidas pelo queimador desenvolvido dentro da fornalha (a) GLP, (b) óleo diesel, (c) sebo bovino, (c) glicerina bruta, (d) glicerina loira.....	155
Figura 52: Comparação das chamas produzidas pelo queimador desenvolvido em combustão livre (a) GLP, (b) óleo diesel, (c) sebo bovino, (d) glicerina bruta	156
Figura 53: Comparação das emissões teóricas e experimentais de CO ₂ , O ₂ e SO ₂ para (a) Óleo diesel (b) glicerina bruta (c) glicerina loira	162

Figura 54: Emissões totais em volume para (a) Óleo diesel (b) glicerina bruta (c) glicerina loira.....	166
Figura 55: Emissões totais em kg/kg de combustível para os testes com óleo diesel	167
Figura 56: Emissões totais em kg/kg de combustível para a os testes com glicerina bruta ...	167
Figura 57: Emissões totais em kg/kg de combustível para a os testes com glicerina loira	167
Figura 58: Emissões totais em kg/kW de combustível para a os testes com óleo diesel	168
Figura 59: Emissões totais em kg/kW de combustível para a os testes com glicerina bruta .	168
Figura 60: Emissões totais em kg/kW de combustível para a os testes com glicerina loira ..	168
Figura 61: Comparação das emissões totais em kg/kg de combustível para um teste escolhido entre os realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira	170
Figura 62: Comparação das emissões totais em kg/kW para um teste escolhido entre os realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira	171
Figura 63: Comparação das emissões totais em kg/Nm ³ para um teste escolhido entre os realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira	172
Figura 64: Comparação das emissões totais de partículas entre os testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira: (a) gráfico comparativo, (b) filtros gravimétricos depois de um dos testes realizados	173
Figura 65: Cromatogramas dos padrões utilizados: (a) Formaldeído 1,08 ppm e acetaldeído 1,02 ppm (b) Acroleína 1,0 ppm (c) Acroleína 0,5 ppm	179
Figura 66: Cromatograma da amostra para o teste com gás de combustão de glicerina bruta	179
Figura 67: Cromatograma da amostra para o teste com gás de combustão de óleo diesel	180
Figura 68: Comparação dos resultados das emissões em volume de aldeídos entre o óleo diesel e a glicerina bruta	180
Figura 69: Comparação dos resultados das emissões em kg/kW de aldeídos entre o óleo diesel e a glicerina bruta	180
Figura 70: Comparação dos resultados das taxas de emissão de aldeídos entre o óleo diesel e a glicerina bruta.....	181

Figura 71: Comparação dos resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle	186
Figura 72: Comparação dos resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle	186
Figura 73: Comparação dos resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle	186
Figura 74: Variação da temperatura do gás e da água na fornalha para os testes realizados com óleo diesel	191
Figura 75: Variação da temperatura do gás e da água na fornalha para os testes realizados com glicerina bruta.....	191
Figura 76: Variação da temperatura do gás e da água na fornalha para os testes realizados com glicerina loira	191
Figura 77: Eficiência térmica registrada nos testes com óleo diesel	193
Figura 78: Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina bruta.....	193
Figura 79: Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina loira	194
Figura 80: Comparação das eficiências médias registradas nos testes com óleo diesel, glicerina bruta e loira	194
Figura 81: Recuperação de energia por cada calorímetro: (a) óleo diesel, (b) glicerina bruta, (c) glicerina loira	195
Figura 82: Relação entre a energia disponível e a recuperada nos testes realizados: (a) óleo diesel, (b) glicerina bruta, (c) glicerina loira.....	196
Figura 83: Distribuição das perdas na fornalha para os teste realizados.....	198
Figura 84: Escoamento definido para a água dentro de cada calorímetro da fornalha utilizada	200
Figura 85: Comparação dos custos associados à produção de energia para óleo diesel, glicerina bruta e loira para um teste de referencia	208

Figura 86: Comparação da energia real recuperada para um teste de referencia nos testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira 208

Lista de Tabelas

Tabela 1- Principais propriedades físico-químicas do glicerol	44
Tabela 2- Características físico-químicas básicas do combustível usado por Patzer <i>et al.</i> , 2007	52
Tabela 3- Resumo dos resultados apresentados por Patzer <i>et al.</i> , 2007 para a combustão de uma mistura composta por 90% em massa de óleos residuais de frituras e 10% em massa de glicerina crua derivada do óleo de soja, em uma caldeira convencional..	53
Tabela 4- Características físico-químicas básicas do combustível usado por Striugas et al., 2008	54
Tabela 5- Resumo dos resultados apresentados por Striugas <i>et al.</i> , 2008 para a combustão de glicerina técnica (80% de glicerol).....	55
Tabela 6- Resumo dos resultados apresentados por Striugas et al., 2008 para a combustão de uma emulsão estável de glicerol, óleo combustível pesado, biodiesel, metanol e emulsificantes.....	55
Tabela 7- Resultados obtidos por Metzger B., 2009 para a combustão de glicerol e vários tipos de glicerina bruta em um sistema não convencional.....	57
Tabela 8- Características físico-químicas básicas do combustível usado por Bohon et al., 2010	59
Tabela 9- Resultados obtidos por BOHON <i>et al.</i> , 2010 para a combustão de glicerol USP, diesel e propano em queimadores tipo vórtice.....	59
Tabela 10- Patentes ou pedidos de patente mais relacionados com a combustão de glicerina	61
Tabela 11- Algumas propriedades físico-químicas da acroleína.....	62
Tabela 12- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de óleo combustível	67

Tabela 13- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de gás natural	67
Tabela 14- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de bagaço de cana de açúcar.....	68
Tabela 15- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de derivados de madeira	68
Tabela 16- Limites máximos de emissão admissíveis para equipamentos de combustão externa novos na Colômbia.....	69
Tabela 17- Limites máximos de emissão admissíveis para centrais térmicas e plantas de co-geração novas na Colômbia.	69
Tabela 18- Limites máximos de emissão admissíveis para equipamentos de combustão externa utilizando biomassa como combustível na Colômbia.	69
Tabela 19- Limites máximos de emissão admissíveis para caldeiras indústrias estabelecidos como guia pelo Banco Mundial	69
Tabela 20- Comparação das características físico-químicas do glicerol USP, glicerinas bruta e loira.....	76
Tabela 21- Características básicas do óleo diesel (fuel oil No. 2) utilizado	77
Tabela 22- Características físico-químicas do GLP utilizado	77
Tabela 23- Características técnicas da bomba do queimador utilizado inicialmente.	80
Tabela 24- Resumo das características técnicas do queimador desenvolvido	81
Tabela 25- Características técnicas da bomba de combustível.....	82
Tabela 26- Características técnicas do variador de velocidade da bomba de combustível.....	83
Tabela 27- Características técnicas do compressor	85
Tabela 28- Características dos analisadores de gases	89
Tabela 29- Características do analisador termogravimétrico	92
Tabela 30- Parâmetros de configuração do cromatografo liquido para o analise da concentração de acroleína	93

Tabela 31- Composição teórica em base úmida do gás de combustão de glicerina bruta (%molar)	101
Tabela 32- Composição teórica em base úmida e livre de sódio do gás de combustão de glicerina loira (%molar).....	102
Tabela 33- Composição teórica em base úmida do gás de combustão de óleo diesel (%molar)	102
Tabela 34- Temperatura de orvalho ou de saturação da água para os gases de combustão dos combustíveis utilizados (°C)	103
Tabela 35- Relação ar - combustível teórica para os combustíveis utilizados	104
Tabela 36- Densidade dos produtos de combustão considerados para o calculo da vazão do gás de saída da fornalha	108
Tabela 37- Entalpia de formação para os produtos de combustão	112
Tabela 38- Capacidade Calorífica dos compostos e elementos envolvidos no processo para as condições de trabalho (1 atm, 60-160°C)	117
Tabela 39- Resultados obtidos (valores médios) para um dos testes de ajuste de bancada com um queimador convencional operando com óleo diesel.....	123
Tabela 40- Resumo dos problemas apresentados nas tentativas de realizar combustão direta de glicerina bruta e loira em um queimador convencional	124
Tabela 41- Características iniciais do protótipo do queimador desenvolvido.....	133
Tabela 42- Alguns resultados e observações relevantes do teste operacional do protótipo final do queimador desenvolvido	139
Tabela 43- Emissões preliminares com o protótipo final do queimador desenvolvido acoplado na fornalha (valores médios).....	140
Tabela 44- Resultados da análise físico-químico das glicerinas bruta e loira utilizadas	142
Tabela 45- Resumo dos resultados para o TGA/DTG da glicerina bruta	150
Tabela 46- Resumo dos resultados para o TGA/DTG do glicerol USP (99,9% puro)	151
Tabela 47- Resumo dos resultados para o TGA/DTG da glicerina loira	151

Tabela 48- Energia de Ativação a partir da viscosidade	153
Tabela 49- Resumo do balanço de massa para os testes realizados com óleo diesel.....	157
Tabela 50- Resumo do balanço de massa para os testes realizados com glicerina bruta.....	158
Tabela 51- Resumo do balanço de massa para os testes realizados com glicerina loira.....	159
Tabela 52- Emissões obtidas para a combustão do óleo diesel	163
Tabela 53- Emissões obtidas para a combustão da glicerina bruta.....	164
Tabela 54- Emissões obtidas para a combustão da glicerina Loira	165
Tabela 55- Comparação dos resultados das emissões de glicerina bruta obtidos para $\lambda=1,2327$ com outros estudos realizados.....	176
Tabela 56- Comparação dos resultados das emissões de glicerina loira obtidos para $\lambda=1,2478$ com outros estudos realizados.....	177
Tabela 57- Resultados obtidos para a emissão de formaldeído, acetaldeído e acroleína durante a combustão da glicerina bruta e do óleo diesel (a 20°C, 1 atm.)	178
Tabela 58- Resultados da avaliação estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle	183
Tabela 59- Resultados da avaliação estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel e a glicerina bruta	183
Tabela 60- Resultados da avaliação estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.2 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle	184
Tabela 61- Resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.2 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel e glicerina bruta.	184
Tabela 62- Resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.3 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle	185
Tabela 63- Resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para	

o teste No.3 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel e glicerina bruta.	185
Tabela 64- Resumo do balanço de energia para os testes realizados com óleo diesel	190
Tabela 65- Coeficientes globais de transferência de calor para os calorímetros da fornalha	199
Tabela 66- Coeficientes de transferência de calor do gás de combustão para cada calorímetro nos testes com glicerina bruta	203
Tabela 67- Comparação dos resultados das emissões de óleo diesel obtidos para $\lambda=1,2296$ com varias normas ambientais	204
Tabela 68- Comparação dos resultados das emissões de glicerina bruta obtidos para $\lambda=1,2327$ com varias normas ambientais	204
Tabela 69- Comparação dos resultados das emissões de glicerina loira obtidos para $\lambda=1,2478$ com varias normas ambientais	205
Tabela 70- Comparação dos custos associados da produção de energia para óleo diesel, glicerina bruta e loira	207
Tabela 71- Dados de bancada para calibração das placas de orificio dos calorímetros	242
Tabela 72- Resultados da calibração das placas de orificio dos calorímetros (placas de 9,6 mm).....	243
Tabela 73- Resultados da calibração das placas de orificio dos calorímetros (placas de 12 mm)	244
Tabela 74- Resultados da calibração da placa de orificio do ar do queimador	245
Tabela 75- Incertezas experimentais estimadas diretamente ou informadas pelos fabricantes dos equipamentos	248
Tabela 76- Incertezas estimadas para os resultados globais a partir do analise de propagação das incertezas das variáveis independentes	249
Tabela 77- Detalhe do balanço de massa para os testes com óleo diesel.....	251
Tabela 78- Detalhe do balanço de massa para os testes com glicerina bruta	252
Tabela 79- Detalhe do balanço de massa para os testes com glicerina loira	253
Tabela 80- Dados da contagem de eventos mutagênicos em pelos estaminais para os testes	

com glicerina bruta (GLI), óleo diesel (DIS) e o controle (CON)	255
Tabela 81- Detalhe do balanço de energia para os testes realizados com óleo diesel	257
Tabela 82- Detalhe do balanço de energia para os testes realizados com glicerina bruta	257
Tabela 83- Detalhe do balanço de energia para os testes realizados com glicerina loira	258
Tabela 84- Cor de chama por elemento químico	260

Lista de Símbolos

A_f	- área exterior da superfície da fornalha, m^2
A_{fint}	- área superficial da parcela do tubo interior da fornalha para cada calorímetro, m^2
A	- ar de entrada ao queimador, kg/h
λ	- coeficiente de excesso de ar, adimensional
n	- quantidade de uma substancia específica, mol
n_T	- quantidade total de substancias, mol
$\bar{P}$	- pressão parcial, Pa
G	- descarga dos gases de combustão, kg/h
w	- quantidade total de água passando por cada calorímetro, kg/h
C	- quantidade de combustível alimentado ao queimador, kg/h
y_{ij}	- fração em massa da espécie i com a ordem j., adimensional
F_a	- Fluxo total de ar, kg/h
F_t	- Fluxo de ar tangencial, kg/h
g	- aceleração da gravidade, m/s^2
K	- condutividade térmica, $W/m.^{\circ}C$
ρ	- densidade, kg/m^3
h	- coeficiente de transferência de calor, $kW/m^2.^{\circ}C$
H	- entalpia, kJ/kg
m	- massa, kg
h_f°	- entalpia de formação, kJ/mol
Q_d	- energia disponível, kW
Q_u	- energia recuperada ou aproveitada, kW
z	- elevação acima do nível de referencia, m
V	- velocidade linear, m/s
Q_p	- energia perdida, kW
C_p	- capacidade calorífica, kJ/kg. $^{\circ}C$

T_c	- Temperatura do combustível, °C
T_0	- Temperatura do laboratório, °C
T_e	- Temperatura de entrada da água, °C
T_s	- Temperatura de saída do gás, °C
PCS	- poder calorífico superior, MJ/kg
PCI	- poder calorífico inferior, MJ/kg
ΔH_{cond}	- entalpia de condensação da água, kJ/mol
q_1	- energia perdida com o gás de combustão, kW
q_2	- energia perdida com o CO emitido, kW
q_3	- energia perdida por radiação desde a superfície da fornalha, kW
q_4	- energia perdida por convecção desde a superfície da fornalha, kW
q_5	- energia perdida com o combustível não queimado, kW
q_6	- energia perdida por causas não identificadas, kW
ε	- constante de Stefan-Boltzman, J/s.m ² .k ⁴
ε_f	- emissividade da superfície da fornalha, adimensional
T_f	- temperatura da superfície da fornalha, °C
T_v	- temperatura média da vizinhança da fornalha, °C
η	- eficiência térmica, adimensional
Q_{conduc}	- energia transferida por condução, kW
r_1	- raio interior da fornalha, m
r_2	- raio exterior da fornalha, m
τ	- tempo de residência, s
D_1	- diâmetro interior da fornalha, m
l	- comprimento de cada calorímetro da fornalha, m
L	- comprimento total da fornalha, m
S	- numero de vórtice, adimensional
G	- Fluxo de momento angular

Lista de Siglas

NETEF	Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
GRAS	Geralmente Reconhecida como Segura
FDA	Administração Federal de Medicamentos e Alimentos dos Estados Unidos
MONG	Matéria Orgânica Não-Glicerol
USP	Farmacopéia dos Estados Unidos
FCC	Código Americano de Produtos Químicos para Alimentos
SDA	Associação de Sabões e Detergentes dos Estados Unidos
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DNPH	Dinitro Fenil Hidrazina
ACN	Acetonitrila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
AEGL-1	Nível de exposição aguda para 1 - 8 horas
LOAEL	Nível mais baixo com efeitos adversos observados
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente do Brasil
MAVDT	Ministério de Ambiente, Vivenda e Desenvolvimento Territorial da Colômbia

Lista de Apêndices

Apêndice 1: Procedimento de operação da bancada experimental.....	230
Apêndice 2: Calibração das placas de orifício.....	241
Apêndice 3: Análise das incertezas experimentais	246
Apêndice 4: Resultados detalhados do balanço de massa	250
Apêndice 5: Resultados da contagem dos eventos mutagênicos	254
Apêndice 6: Resultados experimentais para o balanço de energia	256
Apêndice 7: Cor de chama por elemento químico	259

Lista de Anexos

Anexo 1: Certificados de análises físico-químicas de materiais	263
Anexo 2: Certificados de análises de gases de calibração	268
Anexo 3: Publicações derivadas deste trabalho	272

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	37
1.1. Introdução	37
1.2. Objetivos	39
2. ESTADO DA ARTE.....	41
2.1.1. glicerina.....	41
2.1.2. Historia	41
2.1.3. Tipos e Características Físico-químicas.....	43
2.1.4. Mercado e Aplicações	46
2.1.5. Combustão da glicerina.....	49
2.1.6. Acroleína	61
2.1.7. Outros poluentes atmosféricos gerados na combustão	65
2.1.8. Normatividade ambiental relativa às emissões atmosféricas de fontes estacionárias.	67
2.1.9. Trabalhos anteriores desenvolvidos no NETeF.....	70
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	71
3.1. Esquema geral	71
3.1. Matéria prima e insumos	75
3.2. Equipamentos e métodos operacionais.....	78
3.2.1. Fornalha.....	78
3.2.2. Queimador	79
3.2.3. Fornecimento e acondicionamento de combustível.....	81
3.2.4. Medição do consumo de combustível.....	83
3.2.5. Medição da temperatura.....	83
3.2.6. Fornecimento de água à fornalha.....	84
3.2.7. Medição da vazão de água	84
3.2.8. Fornecimento de ar	85
3.2.9. Medição da vazão de ar.....	86
3.2.10. Aquisição de dados	86
3.2.11. Amostragem e análise dos gases de combustão	88
3.2.12. Determinação da concentração de material particulado no gás de combustão.....	90

3.2.13. Determinação do poder calorífico	90
3.2.14. Reologia.....	91
3.2.15. Análises termogravimétricas	91
3.2.16. Determinação da concentração de acroleína nos gases de combustão	92
3.2.17. Estudo da mutagenicidade potencial das emissões da combustão de glicerina e outros combustíveis	94
3.3. Cálculos	98
3.3.1. Equações de combustão	98
3.3.2. Composição teórica dos gases de combustão	100
3.3.3. Temperatura de orvalho	103
3.3.4. Relação ar – combustível	104
3.3.5. Balanço de massa.....	104
3.3.6. Vazão do gás de combustão	106
3.3.7. Temperatura da chama	109
3.3.8. Temperatura de chama adiabática.....	109
3.3.9. Balanço térmico e análise da transferência de calor na fornalha	112
3.3.10. Tempo de residência	119
3.3.11. Análise das incertezas experimentais e qualidade dos dados	119
4. DESENVOLVIMENTO DO QUEIMADOR TIPO VÓRTICE PARA GLICERINA BRUTA E OUTROS COMBUSTÍVEIS NÃO CONVENCIONAIS	121
4.1. Introdução	121
4.2. Antecedentes	122
4.3. Aspectos teóricos fundamentais	125
4.4. Protótipo.....	130
4.5. Testes	133
4.5.1. Teste mecânico	133
4.5.2. Teste elétrico	133
4.5.3. Teste de segurança	134
4.5.4. Teste operacional	134
5. RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO	141
5.1. Caracterização físico-química	141
5.2. Poder calorífico	145
5.3. Decomposição térmica e energia de ativação aparente	145
5.4. Comportamento reológico	151
5.5. Caracterização visual da chama da glicerina	155
5.6. Balanço de massa	157
5.7. Estudo de emissões.....	160

5.7.1. Emissões convencionais.....	160
5.7.2. Emissões de aldeídos	178
5.8. Avaliação do efeito mutagênico das emissões.....	182
5.9. Balanço de energia e análise da transferência de calor associada.....	188
5.10. Análise das implicações econômicas e ambientais do processo	203
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	211
6.1. Conclusões	211
6.1.1. De caráter geral.....	211
6.1.2. Sobre os aspectos físico-químicos	212
6.1.3. Sobre o balanço de massa.....	213
6.1.4. Sobre as emissões	214
6.1.5. Sobre o balanço de energia e a transferência de calor	215
6.1.6. Sobre as implicações econômicas e ambientais	217
6.2. Sugestões para trabalhos futuros	218
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	220
APÊNDICES	229
ANEXOS	261

Introdução e Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

Na última década, o crescimento da produção de biodiesel vem ocorrendo de forma exponencial (THOMPSON; HE, 2006). Durante o ano 2010 a produção global de biodiesel foi aproximadamente 29,7 milhões de toneladas (ENERS, 2010) e no Brasil 2,7 milhões de toneladas, que equivale a 9,1% do total produzido no mundo (MEN, 2010), representando cerca de 300 mil toneladas de glicerina bruta. Entretanto, no âmbito nacional com a entrada em vigor da Lei 11.097/2005, é mandatória desde 2008 a adição de 2% de biodiesel ao diesel petroquímico e 5% a partir de 2013. Leis como esta estão também sendo aplicadas ou desenvolvidas em países como a Colômbia, Estados Unidos e União Européia (MATURANA, 2008).

Embora a glicerina seja um produto químico renovável conhecido há séculos e amplamente utilizado na indústria de alimentos, bebidas, cosméticos, plásticos, papel, explosivos, entre outros, nos últimos anos registra-se um aumento significativo da sua disponibilidade comercial. Conforme (MANTOVANI, 2006), no Brasil o mercado convencional usa aproximadamente 40 mil toneladas por ano de glicerina bruta, sendo esta uma quantidade bem abaixo daquela que resultaria se toda a produção fosse refinada e usada convencionalmente. Desta forma, graças à indústria do biodiesel, este mercado está saturado e mais da metade das empresas produtoras de glicerol no mundo foram fechadas (BONET et al., 2009). O excesso de oferta do produto provocou a queda do preço no mercado internacional (OLEOLINE, 2005), o que certamente poderá comprometer a rentabilidade da indústria do biodiesel que compete acirradamente, em relação aos custos, com a do diesel petroquímico. Por outro lado, é importante considerar a ameaça de se gerar um grande passivo ambiental, que com o tempo poderá aumentar se esse excedente não for aproveitado

adequadamente.

A principal estratégia para tentar resolver o problema tem sido a busca de alternativas para a utilização da glicerina, como na alimentação de animais, em combustíveis, em aditivos para perfuração petrolífera, na engenharia de materiais, em medicamentos, entre outros (O'DRISCOLL, 2007; SLINN et al., 2008; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008; BATISTA, 2007).

O nome técnico da glicerina ou glicerol (como é comumente chamado este composto em estado puro), é 1,2,3-propanotriol, sendo o principal co-produto da produção de biodiesel, e que é gerado aproximadamente a razão de 10% em massa ou 25% molar da produção total. A glicerina bruta contém glicerol, água, ácidos, ésteres, alcoóis e álcalis; normalmente em uma proporção de 40% - 90% de glicerol, 8% - 50% de água, menos de 2% de metanol e 0% - 10% de sais ou outros materiais (QUINTELLA, 2010). No entanto, no caso da glicerina bruta derivada do processo de fabricação do biodiesel de sebo, estas proporções diferem significativamente. No presente estudo, define-se glicerina bruta ou crua como uma mistura de glicerol, álcool, sais, água, mono, di ou triglicerídeos, ácidos graxos, livres, ésteres e matéria orgânica não-glicerol (MONG), co-produto direto do processo do biodiesel. Por convenção, a MONG representa a diferença obtida ao subtrair de 100 a soma do teor de glicerol, água e cinzas expressados em porcentagem (IUPAC, 1980). A MONG pode conter principalmente sabão e os compostos polimerizados do glicerol (diglicerol e triglicerol) formados na destilação feita na purificação do biodiesel (STRIUGAS et al., 2008; YONG et al., 2001; GARTI; ASERIN; ZAIDMAN, 1981).

As variações na composição e estado físico dos diferentes tipos de glicerina bruta determinam de forma geral o grau de facilidade para sua combustão ou aproveitamento em condições aceitáveis, considerando o ponto de vista técnico, econômico e ambiental. Desta forma, comercialmente existem vários tipos de glicerina bruta, todas elas baseadas principalmente no teor de glicerol e na aplicação ou uso final.

Uma das características dos combustíveis derivados da biomassa é o elevado teor de oxigênio, que resulta em uma baixa produção de material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT) e na ausência de óxidos de enxofre (SO_x). Um exemplo disso é a queima direta de sebo bovino em uma caldeira originalmente ao diesel.

Conforme relatado por (PAGLIUSO, 2006)¹, as emissões de partículas foram reduzidas 78% em massa, o HCT em 77,5% e em 80,4% o CO. Ao mesmo tempo é necessário investigar mais profundamente outros poluentes que possam ser gerados. Um exemplo frequentemente citado seria a acroleína em conexão com a glicerina, que de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) é potencialmente tóxica (DEWOSKIN et al., 2003).

Com relação ao exposto acima, este trabalho apresenta os elementos técnicos, ambientais e econômicos que sustentam a valoração da combustão direta de glicerina bruta como alternativa de aproveitamento energético. Portanto, constitui-se como uma importante contribuição na viabilização de fontes alternativas de energia, tornando-se ao mesmo tempo um relevante aporte para o conhecimento ainda limitado sobre este assunto, especialmente no relacionado ao desempenho ambiental. Entretanto, espera-se também colaborar com o aumento da rentabilidade e sustentabilidade da indústria do biodiesel, acreditando simultaneamente na melhoria das condições de vida e nas perspectivas de desenvolvimento social e econômico das populações, em especial as localizadas em áreas remotas e com poucas estradas, com acesso limitado à energia gerada a partir de combustíveis fósseis e que utilizam a madeira como sua principal fonte energética. Este provavelmente seja ainda o caso de algumas zonas da América Latina, África e Ásia, onde a transmissão e distribuição de energia gerada convencionalmente são difíceis e de alto custo. Dessa maneira a produção local de energia de uma forma renovável e barata pode ser uma alternativa viável, diferente do uso da madeira, o que ajudaria a minimizar, ainda que em pequena proporção, o desmatamento e o aquecimento global. Porém, é necessário ressaltar que considerando as especiais características físico-químicas da glicerina bruta, sua combustão direta é um assunto complexo que apresenta importantes obstáculos técnicos que devem ser superados antes da viabilização completa desta aplicação específica.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a viabilidade técnica, econômica e ambiental do aproveitamento energético da glicerina bruta e loira co-produto e derivado da fabricação de biodiesel mediante combustão direta. Sendo que dita avaliação é realizada comparativamente com o óleo diesel, utilizando-se a mesma bancada experimental e métodos

¹ PAGLIUSO, J.D., (2006), “Combustão de sebo bovino em caldeiras a óleo”, Relatório interno, Universidade de

operacionais semelhantes em todos os casos.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar a glicerina bruta e loira do biodiesel de sebo como combustível.
- Elaborar uma metodologia para avaliar um combustível alternativo na combustão direta.
- Desenvolver um queimador para glicerina bruta.
- Realizar um estudo comparativo da transferência de calor associada a combustão da glicerina bruta e loira.
- Efetuar uma análise quantitativa e comparativa das emissões de poluentes convencionais produzidas pela combustão direta da glicerina bruta e loira.
- Realizar uma análise quantitativa e comparativa das emissões atmosféricas de acroleína, formaldeído e acetaldeído produzidas pela combustão direta da glicerina bruta.
- Avaliar e comparar o efeito mutagênico das emissões atmosféricas da combustão da glicerina bruta.
- Realizar uma análise comparativa das implicações técnicas, econômicas e ambientais do processo da combustão da glicerina bruta e loira.

Estado da Arte

2.1.1. GLICERINA

2.1.2. HISTORIA

Segundo (HARTSHORNE, 1865) a glicerina foi descoberta por Scheele em 1779 no resíduo gerado na fabricação do gesso de chumbo, porém (HUNT, 1999) reporta que no ano 2800 AC, já era possível isolar glicerina através do aquecimento de gordura junto com cinzas para a produção de sabão. Até 1811 foi estudada mais completamente por Chevreul e Pelouze e foram eles que a batizaram com o nome de glicerina. Posteriormente Chevreul e Gay-Lussac patentearam um processo para separar os ácidos graxos, mas a glicerina só teve relevância comercial quando Richard Albert Tilghman, na Philadelphia, inventou e patenteou um processo para obter glicerina pura no ano 1854.

No início, o método de produção industrial mais usado para a glicerina foi a saponificação dos óleos, gorduras ou sebos utilizando lixívia alcalinas, sendo obtido como co-produto na fabricação de sabão. No entanto, esse processo vem sendo pouco utilizado no âmbito industrial devido ao surgimento dos detergentes (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2006). Posteriormente a glicerina industrializada foi obtida a partir de derivados do petróleo por cloração a altas temperaturas, mas devido à aparente formação de produtos prejudiciais ao meio ambiente essa prática entrou em declínio. Outras vias para sua obtenção são a hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador submetido à alta pressão e temperatura e a fermentativa a partir de fontes renováveis de energia utilizando-se diferentes bactérias, algas, protozoários, leveduras ou fungos (REHM, 1988). Neste caso, a matéria-prima e o microrganismo empregado incidem sempre de forma importante na economia do processo (AGARWAL, 1990; WANG et al., 2001;TAHERZADEH; ADLER; LIDÉN, 2000).

Finalmente encontra-se a via de obtenção de glicerol como co-produto do processo de trans-esterificação de gorduras animais e vegetais que dá origem ao biodiesel como mostrado na equação 1 (NAIK et al., 2010).

Certamente até o ano 1992, 29,5% da glicerina era produzida pela indústria do sabão, 56% pela indústria de oleoquímicos, 9,8% pela via sintética e 4,6% como derivado do processo do biodiesel e foi só a partir do ano 2007 que aproximadamente 72% da produção mundial de glicerina correspondia a indústria do biodiesel (HENARD, 2007).

Como mostrado na equação 1, a reação de trans-esterificação é desenvolvida entre um óleo vegetal, como o óleo de palma ou uma gordura animal, como o sebo bovino e um álcool. O álcool mais usado é o metanol por ser de baixo custo e por apresentar uma reação mais simples. Entretanto o etanol vem ganhando cada vez mais aplicação nesta indústria, proporcionalmente ao grau de desenvolvimento do processo.

Na sequência, os produtos são formados depois da reação entre o álcool e a gordura com a intervenção de um catalisador, tipicamente hidróxido de sódio, embora o hidróxido de potássio e outros compostos mais complexos também sejam usados de maneira menos frequente. O principal produto desta reação é uma mistura de três moléculas de ester (biodiesel) que sai numa proporção de 90% em massa e uma molécula de glicerina que representa aproximadamente o 10% restante em massa na saída do processo. A glicerina, mais pesada que o biodiesel, deposita-se no fundo do reator levando junto resíduos do catalisador usado, álcool, água, sais e outras substâncias formando assim, a mistura conhecida como glicerina bruta ou crua.

2.1.3. TIPOS E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

A glicerina é conhecida por diferentes nomes, dependendo do estado de pureza ou refinamento em que ela se encontre. Desta forma, o termo glicerol aplica-se só à substância pura, mas o termo glicerina é usado para nomear as misturas contendo diferentes quantidades ou grau de pureza com relação ao glicerol. O nome químico oficial desta substância pura segundo a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol. Outros nomes usados são:

- Propano -1,2,3-triol
- Propanotriol
- Glyceritol
- Glyrol
- Álcool polihídrico
- Trihidroxi propano
- Glicil álcool

O glicerol tem as fórmulas da figura 1 e suas principais propriedades físico-químicas são listadas na tabela 1:

Figura 1- Formulas químicas do glicerol: a-empírica, b-molecular, c- estrutural

Tabela 1- Principais propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	kg/kmol	92,09
Temperatura de fusão	°C	17,8
Temperatura de auto-ignição	°C	370
Temperatura de ebulição (101.3 kPa)	°C	290
Densidade (25°C)	Kg/m ³	1262
Temperatura de inflamação	°C	177
Viscosidade (20°C)	cP	939
Calor específico (26°C)	J/(mol.K)	218.9
Calor de dissolução	kJ/mol	5, 8
Calor de formação	kJ/mol	667,8
Condutividade térmica	W/(m.K)	0,28

Fonte: (BASTOS et al., 2003; MORRISON, 1994, DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, .

A substância pura é um poli-álcool incolor, viscoso, higroscópico, de sabor adocicado, biocompatível, polar, altamente reagente (reage com ácidos orgânicos e inorgânicos formando éteres, ésteres, aldeídos e muitos outros derivados), solúvel 100% em água e álcool, pouco solúvel em éter, acetato de etilo, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. O glicerol desde 1959 é reconhecido como atóxico, permitido como aditivo em alimentos, usado em medicamentos e nomeado como uma substância “GRAS” (geralmente reconhecida como segura) pela Administração Federal de Medicamentos e Alimentos dos Estados Unidos (FDA) (MORRISON, 1994).

Conforme o grau de pureza ou teor de glicerol a glicerina recebe os seguintes nomes:

- Glicerina bruta ou crua
- Glicerina loira, comercial, ou semi-refinada
- Glicerina refinada

Na presente tese, define-se glicerina bruta ou crua como uma mistura de glicerol, álcool, sais, água, mono, di ou triglicerídeos, ácidos graxos, livres, ésteres e Matéria Orgânica Não-Glicerol (MONG), co-produto direto do processo do biodiesel.

As propriedades físicas e químicas dependem do método ou processo e do óleo ou gordura usados para a fabricação do biodiesel. A escolha do óleo ou gordura usada para produzir o biodiesel e, portanto a glicerina depende além da química, também da economia do processo. A principal diferença entre os tipos de óleos vegetais (ou gorduras) é a quantidade de ácidos graxos livres que contem (C6, C8, C10, C12, C14 e em menor proporção C16 e C18). Estes ácidos estão associados com os triglicerídeos e poluentes que produzem odor, cor, mudança no estado físico ou podem reagir e formar sabão, sendo que os mesmos também podem afetar a qualidade da glicerina ou do biodiesel. Assim, a glicerina bruta gerada a partir do sebo bovino ou gorduras animais em geral é considerada a de menor qualidade entre as glicerinhas, portanto seu preço é baixo no mercado internacional (OLEOLINE, 2010b). Isto é devido ao fato da glicerina do sebo bovino ter estado sólido final, consequência do alto teor de ácidos graxos saturados (esteárico e palmítico principalmente) responsáveis também pela alta viscosidade e pelo alto ponto de fusão (MA; HANNA, 1999).

Assim, a glicerina bruta geralmente contém entre 40% e 80% de glicerol além dos outros componentes previamente identificados, podendo aparecer em estado líquido ou sólido, dependendo da gordura usada como matéria prima, como é o caso daquela derivada do sebo bovino.

A glicerina loira, comercial, ou semi-refinada é produzida a partir da glicerina bruta. Esta glicerina é geralmente submetida a um processo de evaporação flash, filtração e adição de alguns químicos, resultando assim a remoção parcial do álcool e outras substâncias, obtendo desta forma uma glicerina sempre líquida e com teor de glicerol entre 80% e 90% (HESS, 2007; THOMPSON; HE, 2006).

Entretanto, a glicerina refinada constitui na verdade um conjunto de glicerinhas com aplicação industrial. Estas têm nomes associados com suas aplicações o grau de refinamento. O processo de refinamento da glicerina bruta é complexo e de alto custo. Ele envolve vários tipos de tratamentos e tem por objetivo tirar os sais (de sódio, enxofre, fósforo, etc.), ácidos graxos e outras impurezas por meio de uma sequência de processos, entre eles filtração por membranas (micro, ultra e nano filtração, osmose reversa ou eletrodialise), destilação e secagem, fazendo este processo economicamente pouco atrativo.

Entre o conjunto de glicerinhas refinadas os seguintes nomes parecem ser os mais conhecidos e usados internacionalmente, sendo que as classificações baseadas nas normas da

Farmacopéia dos Estados Unidos (USP) e do Códice Americano de Produtos Químicos para Alimentos (FCC), são as mais aceitadas técnica e comercialmente:

- 99.5%, grau técnico
- 99.5%, bidestilada
- 96% USP, base vegetal
- 99.5%, USP, base sebo ou gordura animal
- 99.5%, USP, base vegetal
- 99.5%, USP/FCC - kosher
- 99.7%, USP/FCC - kosher

As glicerinas USP são aquelas que cumprem os requisitos para serem utilizadas em alimentos e medicamentos e as FCC para alimentos. Contudo, a Kosher, glicerina de origem vegetal, é a que reúne as exigências para o uso em alimentos da comunidade judaica.

2.1.4. MERCADO E APLICAÇÕES

Conforme a Associação de Sabões e Detergentes dos Estados Unidos (SDA), existem aproximadamente 1500 aplicações para a glicerina. 64% da demanda total mundial esta distribuída entre o setor de produtos alimentícios, de higiene pessoal e para a higiene oral (SDA, 2000). Este fato é mais bem analisado na figura 2, onde registra-se a distribuição das aplicações finais da glicerina conforme sua participação no mercado mundial. Por outro lado, é importante ressaltar que conseqüentemente os três maiores produtores mundiais de glicerina refinada (ou glicerol) são grandes empresas transnacionais da área de produtos para o cuidado pessoal, farmacêutica e insumos químicos para indústria plástica e alimentícia, estas são a Colgate-Palmolive, a Dow Química e a Procter & Gamble (MANEELY, 2006).

Figura 2- Distribuição das aplicações do glicerol por Indústria (Baseado em MANEELY, 2006; PAGLIARO et al., 2007; USSEC, 2007).

Igualmente, (JOHNSON; TACONI, 2007) e (SOARES; SIMONETTI; DUMESIC, 2006) apresentam uma longa lista de compostos de alto valor que podem ser obtidos pela oxidação ou redução do glicerol.

A produção mundial de biodiesel tem incrementado significativamente a quantidade de glicerina no mercado nos últimos anos e gerou uma mudança nos padrões mundiais de produção com o surgimento de novos grandes produtores oriundos de outros países que antes não tinham esta categoria.

Conseqüentemente, como a capacidade de refinamento e consumo de glicerina são limitados, os baixos preços desmotivam a construção de novas usinas refinadoras, configurando desta forma o que poderia ser chamado de crise mundial de sobre oferta. Por outro lado, o mercado mundial de glicerina se torna relativamente pequeno quando comparado com outros insumos que tem a categoria de commodities. Uma projeção feita com base nas informações apresentadas por (BONDIOLI, 2003; FONSECA et al., 2009; OLEOLINE, 2005; USSEC, 2007; MANEELY, 2006) permitiu estimar um mercado total

mundial de um milhão de toneladas por ano, valoradas em um bilhão de dólares americanos.

No entanto, este tamanho reduzido no âmbito global faz com que existam poucas informações disponíveis para análise, resultando na dificuldade de se estabelecer um preço médio no mercado mundial para os diferentes tipos de glicerina. Porém, a figura 3 apresenta o histórico dos preços da glicerina desde o ano de 1995 para diferentes qualidades comparadas ao histórico da produção de biodiesel no mundo. Adicionalmente na figura 4 aparece a evolução dos preços da glicerina bruta na Europa, Estados Unidos, China e America do Sul no ano 2010. De acordo com esta informação fica evidenciada a grande afetação causada pelo incremento da produção do biodiesel no preço da glicerina, especialmente na bruta, situação que ainda não foi revertida e que também não existem sinais de que se possa reverter no futuro próximo. Nos anos 2008 e 2009 o ritmo de crescimento da produção foi menor que nos anos anteriores, ritmo que parece ter sido recuperado em 2010, como mostrado na figura 3.

Provavelmente esta turbulência ajuda a explicar algumas anomalias no mercado internacional, por exemplo, o fato de que os Estados Unidos sejam simultaneamente importadores e exportadores de glicerina bruta e refinada e que hoje algumas usinas industriais de glicerol estão sendo fechadas, porém outras que pretendem aproveitar os novos usos do glicerol vêm estando sendo iniciadas de maneira entusiasta (PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Figura 3- Preço mundial da glicerina bruta (GB) e glicerina refinada (GR) em perspectiva com a produção global de biodiesel (baseado em dados de OLEOLINE, 2005, 2006; USDA, 2008; IEA, 2004; ENERS, 2010;USSEC, 2007).

Figura 4- Evolução dos preços da glicerina bruta em Europa, Estados Unidos, China e America do Sul em 2010 (baseado em dados de OLEOLINE, 2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2011).

2.1.5. COMBUSTÃO DA GLICERINA

Evidentemente, a glicerina bruta co-produto do processo do biodiesel constitui uma oportunidade potencial de geração de recursos. Em um primeiro momento, poderia se pensar que a opção mais óbvia e rentável, considerando o grande número de aplicações que podem gerar alto valor agregado, seria refinar a glicerina bruta e tentar produzir um ou vários produtos de maior valor. No entanto, como mencionado previamente, a glicerina bruta contém uma importante quantidade de impurezas como álcool, sais, metais, sabão, ácidos graxos e água entre outros. Em consequência, o custo associado ao refinamento necessário para que a glicerina bruta seja apta para aplicações industriais, é aproximadamente 0,33 USD\$/kg (WERPY et al., 2004).

Alternativamente o produtor pode vender a glicerina bruta sem nenhum tratamento, mas considerando o preço baixo e a superprodução, esta poderia não ser uma opção economicamente atrativa. Certamente, bastaria lembrar que a produção mundial aproximada de biodiesel no ano 2010 foi de 26,4 milhões de litros, equivalentes a 29,7 toneladas, como

mostrado na figura 3. Significa que o mesmo processo gerou simultaneamente 3,3 milhões de toneladas de glicerina. Portanto, se toda esta glicerina (sem considerar outras fontes de obtenção de glicerol) fosse refinada até o grau industrial, poderia suprir três vezes a demanda mundial deste produto, estimada como dito previamente em um milhão de toneladas por ano. Diante do exposto a pergunta certa poderia ser: O que está sendo feito com a glicerina bruta que não consegue ser vendida no mercado? A resposta seria: Ainda não o suficiente. Uma pequena parte do excedente deste produto está sendo aproveitada em novas aplicações, mas a maior quantidade pode estar contribuindo apenas para gerar um passivo ambiental crescente no tempo.

Desta forma, a possibilidade de utilizar a glicerina bruta como combustível para gerar energia mediante queima direta ou gaseificação, converte-se em uma opção real, que depende do desenvolvimento da tecnologia apropriada para ter sucesso.

Entretanto, é importante explicar que o processo de combustão direta da glicerina bruta, especialmente aquela derivada do sebo bovino, ao ser comparado com a dos combustíveis convencionais, é realmente mais complexo e difícil. Algumas das suas propriedades físicas e químicas, tais como, apresentar estado sólido na temperatura ambiente, alta viscosidade em estado líquido, alto ponto de ignição e elevada energia de ativação, dificultam o processo (MATURANA; PAGLIUSO, 2011).

Provavelmente como resultado desta dificuldade, existe ainda um número reduzido de trabalhos sobre esta matéria. Desde que Martin Mittelbach estudou em 1979 a remoção dos ácidos graxos livres da glicerina residual, visando produzir um combustível líquido que fosse apto para ser usado em um motor diesel convencional, sem gerar nenhum depósito potencialmente agressivo para a máquina (PAHL, 2008), a presente pesquisa identificou apenas quatro trabalhos formais correspondentes a teses e projetos já concluídos. Todos eles têm objetivo relacionado com a geração de energia através da combustão de diferentes tipos de glicerina, glicerol ou misturas destes com outros combustíveis, mas nenhum deles utilizou o mesmo tipo de glicerina empregada no presente estudo.

A este respeito, o trabalho de (PATZER et al., 2007) avalia a combustão de misturas de “graxa amarela” com glicerina bruta derivada do óleo de soja. Suas informações apresentam os resultados das emissões produzidas pela combustão desta mistura usando uma caldeira industrial tipo tubular, de triple passo, 750 HP de potência, da marca Kewanee fabricada nos

anos setenta, aprovionada com queimador marca Gordon Piatt instalado no ano 2001 e sistemas de controle marca Honeywell com ajuste computarizado. Segundo Patzer, esta graxa amarela é composta principalmente de óleos e gorduras de frituras previamente usados, mas podendo conter outros tipos de gordura não identificados.

Patzer reporta inicialmente ter feito testes usando 100% de “glicerina crua” como combustível, mas os resultados demonstraram pouco sucesso, devido à turbulência na caldeira, características físico-químicas de complicado manejo da glicerina e dificuldade para configurar certos parâmetros da caldeira, resultando em que o sistema não mantivesse uma chama estável. Portanto, passaram a utilizar uma mistura composta por 90% em massa de graxa amarela e 10% em massa de glicerina crua. Porém os dados reportados correspondem somente às emissões da mistura e não à glicerina crua isolada. A tabela 2 detalha as propriedades básicas do combustível usado e a tabela 3 reporta o resumo dos resultados obtidos por Patzer, assim como as condições operacionais básicas utilizadas no processo de combustão, sendo que esses resultados correspondem a média de três amostras tomadas em diferentes intervalos de tempo durante o teste.

Este estudo concluiu que a glicerina bruta quando utilizada em co-geração, em baixas proporções e dependendo do preço no mercado internacional, pode ser um combustível viável, mas isto não ocorre quando é analisada como combustível isoladamente. Portanto, seu baixo poder calorífico, altos níveis de material particulado, cloro e água, combinado com outras propriedades físico-químicas, fazem com que ela não seja apta para manter uma chama estável, além de emitir produtos que causam corrosão e geram insegurança nos equipamentos.

O pouco sucesso reportado por Patzer em relação a seus experimentos realizados com glicerina bruta, provavelmente esteja vinculado ao fato do uso de um sistema de combustão convencional para um combustível não convencional. Com base no estudo de (LINAK; MILLER; WENDT, 2000), os problemas de estabilidade da chama e ignição da glicerina bruta em sistemas convencionais, certamente podem estar relacionados com a forma que equipamentos como estes são desenhados para altas taxas de transferência de calor, usualmente tem paredes frias, usam tempos de residência curtos e altas taxas de resfriamento do gás.

Tabela 2- Características físico-químicas básicas do combustível usado por Patzer *et al.*, 2007

Propriedade	Unidade	100% “glicerina crua”	10% “glicerina crua” / 90% Óleo residual de frituras
Viscosidade (37,8°C)	mm ² /s (cP)	44,38 (55,59)	52,48 (48,8)
Gravidade específica (15,6°C)		1,2525	0,9298
Ponto de inflamação	°C	>121	199,4
Cinzas	% massa	3,805	0,43
Carbono	% massa	32,8	70,33
Hidrogênio	% massa	8,56	11,32
Nitrogênio	% massa	<0,2	<0,2
Oxigênio por diferença	% massa	54,55	17,71
Enxofre total	% massa	0,085	0,01
Cloro total	µg/g	18150	2410
Mercúrio total	µg/g	<0,1	<0,02
Água	% massa	12,55	1,46
Poder calorífico	MJ/kg	14,608	37,958

Fonte: (PATZER *et al.*, 2007)

Por outro lado, (STRIUGAS *et al.*, 2008) analisaram a possibilidade de utilizar a glicerina comercial (80% de glicerol), equivalente aproximadamente à glicerina loira do Brasil, e paralelamente emulsões estáveis de glicerol e óleos pesados como combustível líquida para sistemas de combustão. Segundo Striugas, a emulsão estável final estava composta por 27,2% de glicerol, 34% de óleo combustível pesado, 8% de metanol, 26,5% de ester metílico de ácido graxo (biodiesel), 3% ácido graxo monoglicerídeo e 1,3% de oleato de sódio ou sabão. Algumas das propriedades físico-químicas da glicerina comercial e a emulsão final utilizadas são mostradas na tabela 4.

Tabela 3- Resumo dos resultados apresentados por Patzer *et al.*, 2007 para a combustão de uma mistura composta por 90% em massa de óleos residuais de frituras e 10% em massa de glicerina crua derivada do óleo de soja, em uma caldeira convencional

Poluente	Unidade ^a	Resultado	Parâmetros médios do Processo	
Material Particulado $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM ₁₀)	g/Nm ³	4,59		
	kg/h	2,27		
NO _x	ppm	108,95		
	kg/h	1,62		
CO	ppm	2,0		
	kg/h	0,02		
SO ₂	ppm	20,39	Capacidade de operação atingida: 8182 kg/h	
	kg/h	0,42	Combustível consumido: 8095 kg/h	
COV's (Hidrocarbonetos)	ppm	11,86	Vazão volumétrica real: 14527 m ³ /h	
	kg/h	0,05	Temperatura do gás: 208,4 °C	
H ₂ SO ₄	ppm	0,10	Conteúdo de umidade: 10,17% v/v	
	kg/h	0,003	CO ₂ : 11,04% v/v	
Cálcio	kg/h	0,06	O ₂ : 6,20% v/v	
Potássio	kg/h	0,012	N ₂ : 82,75% v/v	
Magnésio	kg/h	0,008		
Fósforo	kg/h	0,045		
HCl	kg/h	0,015		
Cloro	kg/h	0,002		
Acroleína	kg/h	<0,004		
Acetaldeído	kg/h	<0,004		

a - Todas as concentrações dos gases e o material particulado estão expressas em base seca, exceto os COV's que aparecem em base úmida como carbono

Fonte: (PATZER *et al.*, 2007).

Da mesma forma, assim como Patzer, Striugas também descreveu ter tido importantes dificuldades no uso direto da glicerina bruta como combustível. Segundo ele, atribuídas à alta viscosidade, densidade e alta temperatura de ignição quando comparada com outros combustíveis líquidos.

Tabela 4- Características físico-químicas básicas do combustível usado por Striugas et al., 2008

Propriedade	Unidade	glicerina comercial	Emulsão
Glicerol	% massa	80	27,2%
Viscosidade (80°C)	mm ² /s	15,2	-
Viscosidade (20°C)	mm ² /s	-	116,8
Densidade (15°C)	kg/m ³	1260	-
Densidade (20°C)	kg/m ³	-	932
Ponto de inflamação	°C	109	-
Cinzas	% massa	0,085	0,16
Metanol	% massa	0,5	8
Fosfato de Sódio	% massa	9,0%	-
Enxofre total	% massa	0,0381	0,7
Ácidos graxos livres	% massa	1,5	-
Água	% massa	9,0	-
Poder calorífico	MJ/kg	12,2	-
Óleo combustível pesado	% massa	-	34
Biodiesel	% massa	-	26,5
Acido graxo monoglicerídeo	% massa	-	3
Oleato de Sódio	% massa	-	1,3

Fonte: (STRIUGAS *et al.*, 2008)

Assim, estes experimentos foram desenvolvidos usando um sistema de combustão com importantes modificações sobre um convencional (fig. 5), entre elas bombeamento do combustível a 40 bar, dois estágios de filtragem, aquecimento elétrico do combustível até uma temperatura entre 60 °C e 85 °C, um queimador modificado que emprega o efeito vórtice na entrada do combustível para melhorar sua atomização, ciclone para coleta de partículas na saída do gás e uma câmara de combustão adiabática pré-aquecida até 1000 °C utilizando gás natural.

Figura 5- Queimador utilizado por Striugas et al., 2008

Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho são apresentados nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5- Resumo dos resultados apresentados por Striugas *et al.*, 2008 para a combustão de glicerina técnica (80% de glicerol)

Poluente	Unidade ^a	Resultado	Parâmetros do Processo	
Material Particulado (Sais de sódio)	g/m ³	11,9	Consumo de glicerina:	13 kg/h
NO _x	ppm	88	Carga:	45 kW
CO	ppm	73	Ar fornecido:	46 m ³
SO ₂	ppm	10	Coefficiente de excesso de ar:	1,13
			Pressão antes do atomizador:	28 bar
			O ₂ :	2,4% v/v

Fonte: (STRIUGAS *et al.*, 2008)

Tabela 6- Resumo dos resultados apresentados por Striugas et al., 2008 para a combustão de uma emulsão estável de glicerol, óleo combustível pesado, biodiesel, metanol e emulsificantes

Poluente	Unidade ^a	Resultado	Parâmetros do Processo	
Material Particulado	g/m ³	0,5	Consumo de emulsão:	6 kg/h
NO _x	ppm	277	Carga:	37 kW
CO	ppm	100	Ar fornecido:	62 m ³
SO ₂	ppm	993	Coefficiente de excesso de ar:	1,18
			Pressão antes do atomizador:	10 bar
			O ₂ :	3,6% v/v

Fonte: (STRIUGAS *et al.*, 2008)

Do mesmo modo que Striugas, (METZGER, 2007) utilizou equipamentos não convencionais para a combustão direta da glicerina, aplicando igualmente o efeito vórtice e uma câmara de combustão adiabática para melhorar a estabilidade da chama e eficiência da combustão no queimador. Esse trabalho centrou-se no desenvolvimento de um protótipo de queimador refratário tipo vórtice, de 7 kW para glicerina bruta líquida baseado em outros previamente desenhados para diferentes combustíveis. Como mostrado na figura 6, no queimador de Metzger utilizou-se orientação vertical para a chama e o ar é injetado axial e tangencialmente a través de dois e quatro pontos respectivamente. As duas correntes de ar misturam-se gerando um padrão de fluxo tipo vórtice que terá um efeito estabilizador sobre a chama, simultaneamente no topo do equipamento o combustível é atomizado e misturado com o ar. A mistura combustível entra em ignição ao se juntar com uma chama auxiliar de gás propano, utilizada como agente de ignição e pré-aquecedor da câmara isolada. Conforme Metzger, esta câmara é construída em metal e literalmente encapsula a chama de glicerina, proporcionando um ambiente com temperatura próxima aos 1000 °C que promove a recirculação e maior oxidação das partículas de glicerina.

Figura 6- Queimador utilizado por Metzger B., 2009

Os ensaios realizados por Metzger utilizaram como combustível glicerol grau laboratório (provavelmente equivalente ao glicerol USP de 99% de pureza), uma mistura de 80% de glicerol e 20% de água, glicerina bruta derivada de óleo de soja, de óleo de frituras usado e de gordura de frango. As características físico-químicas destes materiais não foram reportadas. Porém na tabela 7 encontram-se os resultados para as emissões produzidas, embora também sejam limitados.

Tabela 7- Resultados obtidos por Metzger B., 2009 para a combustão de glicerol e vários tipos de glicerina bruta em um sistema não convencional

Poluente	Glicerol puro	80% glicerol/ 20% água	glicerina bruta			Parâmetros do Processo
			Soja	Óleo de frituras	Gordura de frango	
CO/CO ₂	0,03	0,01	0,13	0,12	0,24	
Acroleína (ppb)	17,5					
Formaldeído (ppm)	15,7					Consumo glicerina: 4,77 kg/h Ar axial: 1,8 Nm ³ /h Ar tangencial: 9 Nm ³ /h Ar através do bico: 1,8 Nm ³ /h Pressão de bombeamento de glicerina: 6,9 bar Propano: 1,2Nm ³ /h
Acetona (ppm)	1,3					
Acetaldeído (ppm)	2,3					

Fonte: (METZGER B., 2009)

Mais recentemente, correspondeu a (BOHON et al., 2010) continuar o trabalho de Metzger, focalizando-se no redesenho do queimador previamente utilizado e na realização de um estudo mais completo das emissões produzidas pela combustão de glicerina. Bohon, afirmou que simplesmente uma chama de glicerina não é capaz de manter-se e propagar-se em um ambiente quieto e aberto, devido a sua incapacidade de gerar suporte térmico suficiente para manter a combustão. Certamente é difícil, porém no presente trabalho logrou-se realizar precisamente isto com sucesso, como discutido no capítulo cinco.

De um modo geral, Bohon com a ajuda de simulações elaboradas mediante Computational Fluid Dynamics (CFD), realizou algumas mudanças no desenho do queimador usado por Metzger para melhorar sua operação e utilidade experimental, além de prover um ambiente com menores perdas para a chama de glicerina através da melhora do isolamento. Adicionalmente também foi empregado outro queimador tipo vórtice variável de 82 kW acoplado a uma fornalha refratária de médio porte. Estes queimadores são amostrados na figura 7.

Figura 7- Queimadores utilizados por Bohon et al., 2011: a- 7 kW, b- 82 kW

Os experimentos foram realizados usando-se como combustível glicerol USP, glicerina bruta derivada de gordura de frango de baixo teor de ácidos graxos livres (metilada) e glicerina técnica derivada de gordura de frango de baixo teor de ácidos graxos livres à que tinha sido retirado o metanol previamente (demetilada), sendo comparados com diesel (Fuel Oil No. 2) e propano. Na tabela 8 especificam-se as propriedades da glicerina usada e na 9 e a 10 são apresentados os resultados obtidos por Bohon et al.

Tabela 8- Características físico-químicas básicas do combustível usado por Bohon et al., 2010

Propriedade	Unidade	Glicerol USP	glicerina bruta de frango (metilada)	glicerina técnica de frango (demetilada)
Glicerol	% massa	99	50-70	70-88
Carbono	% massa	39,1	42,05	67,27
Hidrogênio	% massa	8,7	10,14	11,43
Nitrogênio	% massa	0	<0,05	<0,05
Oxigênio	% massa	52,2	43,32	17,06
Enxofre	% massa	0	0,078	<0,05
Água	% massa	0	1,03	1,47
Cinzas	% massa	0	3,06	2,23
Cálcio	ppm	-	<23	119
Sódio	ppm	-	11600	17500
Potássio	ppm	-	628	541
Cloro	ppm	-	124	154
Magnésio	ppm	-	<8	29
Fósforo	ppm	-	2220	1750
Poder calorífico superior	MJ/kg	16	21,8	20,6

Fonte: (BOHON *et al.*, 2010)Tabela 9- Resultados obtidos por BOHON *et al.*, 2010 para a combustão de glicerol USP, diesel e propano em queimadores tipo vórtice

	7kW						82 kW		
	Glicerol USP			Propano		Diesel		glicerina	glicerina
	(16MJ/kg, 1,68kg/h, 13,6 m³/h)			(46,2MJ/kg, 0,576 kg/h, 11,46 m³/h)		(42MJ/kg, 0,618 kg/h, 11,01 m³/h)		bruta	técnica
								(Metilada)	(Demetilada)
Carga (kW)	7,3	7,3	7,3	7,4	7,4	7,3	7,3	80,5	53,9
Ração de equivalência¹	0,444	0,392	0,37	0,562	0,488	0,645	0,488	0,63	0,77
Ração estequiométrica¹	2,25	2,55	2,71	1,78	2,05	1,55	2,05	1,58	1,3
NO _x (ppm)	3	3,5	3,6	60,2	62,8	74,7	62,5	146,5	118,3
NO _x a 0% de O ₂ (ppm)	6,9	9,1	9,6	110,5	135,4	117,8	128,6	235,2	155,5
O ₂ (% v/v)	11,8	12,9	13,3	9,6	11,3	7,7	10,8	7,9	5,1
CO ₂ (% v/v)	7,3	6,7	6,3	6,8	5,9	7	6,2	12,5	15,4
CO (% v/v)²	0	0,01	0	0,01	0	0	0	-	-
HCT (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	4,7	7,1
MP (g/m³)	-	-	-	-	-	-	-	2,20	3,38
Temperatura saída (°C)	958	901	877	1001	974	986	946	1041	1075
Temperatura chama (°C)³	1201	1103	1060	1359	1213	1628	1343	1782	1716

Fonte: (BOHON *et al.*, 2010)

- 1- Determinadas pelo excesso de O₂ na saída dos gases
- 2- Medida com um aparelho de escala em porcentagem e leitura mínima de 100 ppm
- 3- Corresponde à temperatura adiabática calculada para a razão estequiométrica

Com relação ao CO nos resultados reportados na tabela 8 é importante ressaltar que estes valores foram obtidos a partir de medições realizadas com equipamentos de escala graduada com porcentagem em volume, tendo como valor mínimo de leitura o equivalente a 100 ppm.

Ao tentar comparar os trabalhos descritos acima, encontra-se uma importante dificuldade, associada principalmente com a existência de uma diferença significativa entre os tipos de glicerina e sistemas de combustão utilizados nestes experimentos. Esta circunstância dificilmente poderá ser evitada, considerando que entre os processos empregados para a produção de biodiesel no âmbito mundial há diferenças que, embora em alguns casos, possam ser sutis, de fato determinam definitivamente as características físico-químicas da glicerina bruta gerada e conseqüentemente o desempenho dela como possível combustível. Estas diferenças nas características físico-químicas dos materiais e nos sistemas de combustão traduzem-se em grandes variações na hidrodinâmica, termodinâmica, tempo de residência e cinética entre distintas bancadas experimentais. No entanto, no caso das emissões apresentadas, observa-se que a maior parte delas registra valores baixos ou moderados comparativamente com combustíveis convencionais, mas certamente parece existir uma dificuldade na combustão de glicerina bruta associada ao importante nível de emissões de material particulado, comum às experiências analisadas até este ponto. Além do anterior, poderia ser válida e interessante também a comparação posterior entre sistemas individuais.

Por outro lado, além dos estudos descritos previamente, existem algumas patentes ou pedidos de patente cujo objeto tem alguma relação com a combustão da glicerina bruta, destacando-se que até esta data, não existem ainda no Brasil patentes específicas sobre esta matéria. Incluem-se entre as consultadas, vários sistemas, aparelhos, processos ou métodos para gerar ou co-gerar energia a partir da combustão direta ou indireta de diferentes tipos de glicerina ou misturas destas com combustíveis convencionais. No entanto, com exceção das patentes geradas a partir dos trabalhos discutidos acima, a maioria refere-se na verdade a uma integração ou adaptação de sistemas, processos ou aparelhos existentes, tendo a característica comum de omitir ou apresentar pouca informação relativa ao desempenho técnico e/ou ambiental, que permita avaliar suas qualidades e suporte científico. Este último também é o

caso de alguns produtos anunciados durante algum tempo através da internet. A este respeito, na tabela 10, encontram-se relacionadas as patentes publicadas que tem maior grau de relação com a combustão da glicerina estudada no presente trabalho.

Tabela 10- Patentes ou pedidos de patente mais relacionados com a combustão de glicerina

Patente No.	Título
SI22842 A	Burner for glycerol
US2008/0305445 A1	Process for combustion of high viscosity low heating value liquid fuels
MX2009013347 (A)	
US2009202953 (A1)	Glycerin burning system
EP1950273 (A1)	Use of glycerol, glycerol-ethanol or glycerol-methanol blends as a fuel for furnaces
JP2008256343 (A)	Mixture combustion device for hydrophilic liquid and combustion method
DE102006059837 (A1)	Producing electrical energy from glycerin during bio-diesel production comprises providing steam from combustion of purified glycerin in a turbine and refeeding the process steam in glycerin-purifying and bio-diesel production process
JP2008064358 (A)	Combustion device
WO2006086814 (A2)	Replacing fossil heating oil with liquid renewable fuels, methods, measures and device for converting heating/burner systems
DE202008008283-U1	Connection for environment-friendly, glycerin waste mixture recycling system, has preheating exchanger connected to closed continuous glycerin circuit through side edge, and combustion chamber attached to feed line and to heating chamber

2.1.6. ACROLEÍNA

Considerando sua importância desde o ponto de vista toxicológico, além da expectativa surgida em torno da sua possível geração em grandes quantidades durante a combustão da glicerina, resulta importante para o presente trabalho especificar alguns aspectos significativos em relação à acroleína.

A acroleína tem como formulas molecular, empírica e estrutural as seguintes:

a)

b)

c)

Figura 8- Formulas químicas da acroleína: a- empírica, b-molecular, c-estrutural

Também é conhecida como acril aldeído, aldeído acrílico, alil aldeído etileno aldeído, 2-propenal, e prop-2-en-1-al. Os nomes comerciais incluem aqualin, Aqualine, biocide, magnacide, B magnacide e Slimicide (GHILARDUCCI; TJEERDEMA, 1995). Algumas propriedades físico-químicas pertinentes estão listadas na tabela 11.

Tabela 11- Algumas propriedades físico-químicas da acroleína

Propriedade	Unidade	Valor
Pressão de vapor (25°C)	mm Hg	274
Densidade (20°C)	kg/m ³	2,332
Densidade relativa do vapor (ar = 1)		1,94
Gravidade específica (20°C)		0,8389
Ponto de ebulição (760 mm Hg)	°C	52,5
Ponto de fusão	°C	- 88
Solubilidade em água (20°C)	mg/l	208
Limite de detecção de odor	ppm	0,16
Início da irritação nos olhos (por 5 minutos)	ppm	0,09
Fator de conversão	1 ppm = 2.3 mg/m ³ ; 1 mg/m ³ = 0.44 ppm	

Fonte: (Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2003), DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, 2010)

A acroleína na temperatura ambiente é um líquido inflamável entre incolor e amarelado, com um odor desagradável e asfíxiante. É extremamente irritante para as mucosas. Valores reportados para o grau de odor mínimo detectável pelos humanos incluem 0,21 ppm (0,5 mg/m³) (LEONARDOS; KENDALL; BARNARD, 1969) e 0,16 ppm (0,4 mg/m³) (AMOOORE; HAUTALA, 1983).

Sua principal aplicação é como intermediária na síntese do ácido acrílico, que é usado para fabricar acrilatos, e da DL-metionina, um aminoácido essencial usado como suplemento alimentar animal. Outros derivados da acroleína são glutaraldeído, piridina, tetrahidrobenzalaldeído, álcool alílico e glicerol, 1,4-butanodiol e 1,4-butenodiol, 1,3 - propanodiol, DL-gliceraldeído, aromas e fragrâncias, poliuretano e resinas poliéster. A acroleína é instável e polimeriza-se (especialmente sob luz ou na presença de álcalis ou ácidos fortes) para formar diacril, um plástico sólido (MERCK-INDEX, 1992).

O uso direto mais importante é como biocida. Como herbicida a acroleína é usada para controle de algas, plantas aquáticas e moluscos em sistemas de recirculação de água de processo. Também controla o crescimento de microorganismos em combustíveis líquidos, o crescimento de algas nos campos de petróleo e a formação de lodo na fabricação de papel. Ela é usada para promover o a ligação cruzada do colágeno da proteína no curtimento do couro, e como um fixador de tecidos para as amostras histológicas (IARC, 1995).

Devido à sua alta pressão de vapor e solubilidade na água, deveria ser altamente móvel quando liberada no ambiente, mas os processos de degradação geralmente limitam seu transporte. A acroleína na fase de vapor é degradada na atmosfera pela reação com radicais hidroxilas produzida fotoquimicamente, ozônio, e os radicais de nitrato, sendo que os tempos de vida média para estas reações no ar têm sido estimadas em 20 horas, 15 dias e 28 dias, respectivamente (EPA, 2003).

A acroleína é liberada para o meio ambiente através de processos de fabricação industrial e nas emissões de processos de combustão, incluindo o fumo do tabaco, incêndios florestais, e o escape dos motores de combustão interna. Também tem sido detectada em melaço de cana, carne de porco salgada e fermentada, no odor de alguns peixes cozidos, no material volátil que solta o pão branco, nos componentes voláteis do peito de frango, no aroma de uma variedade de amora madura conhecida como amora ártica, e nos vapores produzidos durante o aquecimento de gorduras e óleos vegetais (HSDB, 2003).

A exposição ocupacional à acroleína pode ocorrer através da inalação e contato dérmico em locais de trabalho onde é produzida ou usada. Seu tempo de vida médio em água potável sugere algumas possibilidades de que a água possa ser uma fonte de exposição dos seres humanos. EPA, 2003 reporta a vida média da acroleína em águas subterrâneas como de 11 dias sob condições aeróbias e entre 14 e 56 dias sob condições anaeróbias. No entanto, estudos limitados indicaram que raramente tem sido detectada na água potável ou na água de poço (GLAZE; KOGA; CANCELLA, 1989).

2.1.6.1. POTENCIAL DE RISCO SOBRE A SAÚDE HUMANA

Como mencionado anteriormente a acroleína é usada como herbicida e no controle de algas macrófitas aquáticas e moluscos em sistemas de recirculação de água de processo, como inibidor de crescimento de microorganismos em combustíveis líquidos, de algas nos campos de petróleo, e de formação de lodo na fabricação de papel, e ainda foi utilizada como arma química durante a primeira guerra mundial. É liberada para a atmosfera como resultado de processos de fabricação, através da combustão incompleta de combustíveis de petróleo, como um componente do fumo do cigarro, como um produto de foto oxidação de poluentes de hidrocarbonetos (ATSDR, 1990), chegando a ser prejudicial à concentrações muito baixas.

Portanto, a combustão de combustíveis representa a maior fonte de emissões de acroleína para a atmosfera (EPA, 2003). Em relação à combustão do glicerol, observa-se que este pode gerar acroleína quando é aquecido acima de 280°C, mas a situação pode ser agravada se não for possível uma boa atomização ou a combustão é incompleta. Isto significa que o problema poderia ser atenuado promovendo uma combustão completa.

A acroleína inalada é retida principalmente no trato respiratório superior devido à sua alta solubilidade e reatividade (EGLE JR, 1972). Não têm sido reportadas avaliações diretas de captação através da administração oral. (DRAMINSKI; EDER; HENSCHLER, 1983) identificaram um baixo nível de conjugados derivados de acroleína na urina de ratos após administração oral, e (ARUMUGAM *et al.*, 1997) relataram efeitos tóxicos no fígado de ratos expostos a acroleína em água por 45 dias. Estes resultados indicam que pelo menos alguma captação ocorre a partir da via oral. Devido à reatividade da acroleína, a toxicidade pode ser induzida por mais de um modo de ação. Um dos principais modos de ação priva as células de suas defesas naturais contra as espécies reativas oxigenadas.

De um modo geral, não existem dados disponíveis para avaliar os efeitos toxicológicos

nos seres humanos por exposição crônica à acroleína. Estudos de exposição aguda têm mostrado que a acroleína pode causar irritação nasal e ocular grave (WEBER-TSCHOPP *et al.*, 1977). Estudos de inalação em animais de laboratório indicam que os lugares de impacto tóxico principal são as membranas nasais, o pulmão, o estômago e o fígado (FERON *et al.*, 1978; LYON *et al.*, 1970).

Atualmente o potencial cancerígeno por inalação de acroleína não pode ser determinado devido à falta de dados com experimentos realizados em humanos e pela falta de procedimentos adequados para avaliar a toxicidade crônica em animais de laboratório. Para exposição oral, dois bioensaios de exposição crônica, uma com ratas e um com ratos, apresentaram resultados negativos (PARENT; CARAVELLO; HARBELL, 1991; PARENT; CARAVELLO; LONG, 1992). Efeitos positivos marginais foram relatados em outro estudo de exposição crônica pela via oral em ratos, mas estes resultados foram questionados após reavaliação dos tecidos em data posterior por um grupo de patologistas (EPA, 2003).

Consequentemente, com base nas diretrizes para a avaliação do risco carcinogênico (EPA, 2003), "Os dados existentes são ainda inadequados para uma avaliação completa do potencial carcinogênico em humanos por exposição à acroleína por via oral ou inalação".

2.1.7. OUTROS POLUENTES ATMOSFÉRICOS GERADOS NA COMBUSTÃO

2.1.7.1. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

Em poluição do ar, agrupam-se sob esta denominação o N_2O , NO_2 e o NO . São compostos produzidos ao reagir o oxigênio e o nitrogênio do ar na presença de alta temperatura nos processos de combustão em fontes fixas ou móveis. São lançados na atmosfera através de processos de combustão (veicular e industrial). Uma exposição prolongada a estes gases pode afetar o sistema respiratório causando irritação nas mucosas, nos olhos, nariz e garganta, podendo gerar aumento da incidência de tosse e asma na população (WORLD-BANK, 1998b).

2.1.7.2. DIÓXIDO DE ENXOFRE

Composto com fórmula molecular SO_2 , formado ao reagir o oxigênio do ar com o enxofre dos combustíveis de todo tipo, especialmente do carvão e do óleo diesel. Quando

combinado com a água produz ácido sulfúrico, sendo que a exposição humana a este gás, afeta de forma agressiva as mucosas, pulmões e tecidos brandos. Também causa dano apreciável por corrosão em estruturas exposta ao ar ambiente.

2.1.7.3. MONÓXIDO DE CARBONO

Quimicamente nomeado como CO é formado pela combustão incompleta dos combustíveis que contêm carbono. É extremamente perigoso em altas concentrações, inclusive podendo provocar asfixia química através da substituição da hemoglobina do sangue. Já em baixas concentrações produz desconforto geral, dor de cabeça, e afetação visual cuja gravidade depende da concentração de exposição (WORLD-BANK, 1998a).

2.1.7.4. HIDROCARBONETOS

Compostos formados por carbono e hidrogênio e gerados usualmente nos processos de combustão, devido à reação incompleta do oxigênio com o combustível. Sob algumas circunstâncias também são denominados compostos orgânicos voláteis (COV's). Eles podem provocar afetação grave dos órgãos vitais por enfermidades crônicas como o câncer e inclusive a morte dos seres vivos por exposição prolongada. Os sintomas para exposição a concentrações baixas variam desde dores de cabeça, vômito, enjôo, entre outros.

2.1.7.5. ALDEÍDOS

Refere-se ao grupo de compostos químicos da função química aldeído gerado, especialmente, na combustão de combustíveis oxigenados e no caso veicular quando são usados catalisadores. Industrialmente tem múltiplas aplicações, mas os de maior importância considerando o ponto de vista da poluição do ar, e seus efeitos sobre a saúde e a quantidade relativa são o formaldeído, o acetaldeído e a acroleína. Dependendo da sua concentração no ar, eles podem gerar efeitos tóxicos variáveis, entre eles, desconforto, dor de cabeça, irritação dos olhos, problemas da pele, paralisia e possivelmente o câncer (SEAMAN; CHARLES; CAHILL, 2006).

2.1.8. NORMATIVIDADE AMBIENTAL RELATIVA ÀS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE FONTES ESTACIONARIAS.

No Brasil, a norma vigente para as fontes fixas ou estacionárias dos poluentes atmosféricos é a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) 382/2006. Esta norma pretende-se adaptar à nova matriz energética brasileira ao incluir outros tipos de combustíveis e tipos de fontes além dos relacionados pela norma anterior (CONAMA 08/1990).

Nas tabelas 12, 13, 14 e 15 especificam-se os limites estabelecidos para a emissão de poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de óleo combustível, gás natural, bagaço de cana de açúcar e derivados da madeira respectivamente.

Tabela 12- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de óleo combustível

Potência térmica nominal (MW)	Unidade ¹	Material Particulado	NO _x (como NO ₂)	SO _x (Como SO ₂)
< 10	mg/Nm ³	300	1600	2700
10 - 70	mg/Nm ³	250	1000	2700
> 70	mg/Nm ³	100	1000	1800

1- Todos os dados devem ser reportados em base seca e corrigidos a 3% de excesso de O₂

Fonte: (Resolução CONAMA 382/2006)

Tabela 13- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de gás natural

Potência térmica nominal (MW)	Unidade ¹	NO _x (como NO ₂)
< 70	mg/Nm ³	320
≥ 70	mg/Nm ³	200

1- Todos os dados devem ser reportados em base seca e corrigidos a 3% de excesso de O₂

Fonte: (Resolução CONAMA 382/2006)

Tabela 14- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de bagaço de cana de açúcar

Potência térmica nominal (MW)	Unidade ¹	Material Particulado	NO _x (como NO ₂)	CO ²
Até 0,05	mg/Nm ³	NA ³	NA	6500
0,05 – 0,15	mg/Nm ³	NA	NA	3250
0,15 – 1.0	mg/Nm ³	NA	NA	1700
1,0 - 10	mg/Nm ³	NA	NA	1300
< 10	mg/Nm ³	280	NA	NA
10 - 75	mg/Nm ³	230	350	NA
> 75	mg/Nm ³	200	350	NA

1- Todos os dados devem ser reportados em base seca e corrigidos a 8% de excesso de O₂

2- Para sistemas com potência de até 10 MW, o órgão ambiental aceita o monitoramento periódico apenas de monóxido de carbono como aparece na tabela.

3- NA: Não aplicável

Fonte: (Resolução CONAMA 382/2006)

Tabela 15- Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da combustão externa de derivados de madeira

Potência térmica nominal (MW)	Unidade ¹	Material Particulado	NO _x (como NO ₂)	CO ²
Até 0,05	mg/Nm ³	NA ³	NA	6500
0,05 – 0,15	mg/Nm ³	NA	NA	3250
0,15 – 1.0	mg/Nm ³	NA	NA	1700
1,0 - 10	mg/Nm ³	NA	NA	1300
< 10	mg/Nm ³	730	NA	NA
10 – 30	mg/Nm ³	520	650	NA
30-70	mg/Nm ³	260	650	NA
> 70	mg/Nm ³	130	650	NA

1- Todos os dados devem ser reportados em base seca e corrigidos a 8% de excesso de O₂

2- Para sistemas com potência de até 10 MW, o órgão ambiental aceita o monitoramento periódico apenas de monóxido de carbono como aparece na tabela.

3- NA: Não aplicável

Fonte: (Resolução CONAMA 382/2006)

Na Colômbia, país que tem uma importante produção de biodiesel relativa ao mercado latino-americano e global, a Resolução 909 de 2008 do Ministério do Meio Ambiente, estabelece as normas sobre limites para as emissões de equipamentos fixos de combustão externa e centrais térmicas, como mostradas nas tabelas 16,17 e 18.

Tabela 16- Limites máximos de emissão admissíveis para equipamentos de combustão externa novos na Colômbia.

Combustível	Unidade ¹	Material Particulado	SO ₂	NO _x
Sólido	mg/Nm ³	50	500	350
Líquido	mg/Nm ³	50	500	350
Gasoso	mg/Nm ³	NA ²	NA	350

1- Todos os dados devem ser reportados corrigidos a 11% de excesso de O₂

2- NA: Não aplicável

Fonte: (Resolução 909/2008 MAVDT)

Tabela 17- Limites máximos de emissão admissíveis para centrais térmicas e plantas de co-geração novas na Colômbia.

Combustível	Unidade	Material Particulado	SO ₂	NO _x	Oxigênio de referencia (%)
Sólido	mg/Nm ³	50	2000	600	6%
Líquido	mg/Nm ³	50	2000	450	3%
Gasoso	mg/Nm ³	NA ¹	NA	300	3%

1- NA: Não aplicável

Fonte: (Resolução 909/2008 MAVDT)

Tabela 18- Limites máximos de emissão admissíveis para equipamentos de combustão externa utilizando biomassa como combustível na Colômbia.

	Combustível	Unidade ¹	Material Particulado	NO _x
Existente	Biomassa	mg/Nm ³	300	350
Novo	Biomassa	mg/Nm ³	50	350

1- Todos os dados devem ser reportados corrigidos a 13% de excesso de O₂

Fonte: Resolução 909/2008 MAVDT (MAVDT, 2008).

De modo geral, no âmbito internacional, o Banco Mundial estabelece como guia para caldeiras industriais os limites de emissão relacionados na tabela 19.

Tabela 19- Limites máximos de emissão admissíveis para caldeiras indústrias estabelecidos como guia pelo Banco Mundial

Combustível	Unidade	Material Particulado ¹	SO ₂	NO _x	H ₂ S
Sólido	mg/Nm ³	50	2000	750	15
Líquido	mg/Nm ³	50	2000	460	15
Gasoso	mg/Nm ³	50	2000	320	15

1- Para caldeiras de pequeno porte com consumo de energia inferior a 10 Gigajulios/hora, o limite de emissão poderá ser 150 e no caso de grandes instalações com emissão significativa de metais tóxicos, este limite poderá ser apenas 20.

Fonte: (WORLD-BANK, 1999)

2.1.9. TRABALHOS ANTERIORES DESENVOLVIDOS NO NETeF

O Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) é um importante centro de pesquisa e desenvolvimento, com relevância nacional e internacional. Importantes pesquisas tem sido realizadas nas áreas de combustão e motores, poluição do ar, eficiência energética, bioenergia, mecânica dos fluidos e transferência de calor, mas o presente trabalho é o primeiro realizado sobre esta matéria. Paralelamente, foram realizados os trabalhos de (MAZAK et al., 2010), (KOCH et al., 2010) e (CÁRDENAS; PAGLIUSO, 2011), os dois primeiros como projetos de iniciação científica e o terceiro de doutorado. O primeiro avalio a mutagenicidade potencial do óleo diesel comparativamente com o da glicerina bruta e foi desenvolvido junto ao presente estudo. O segundo, analisou a energia de ativação de uma amostra da mesma glicerina bruta avaliada aqui, além do sebo bovino, utilizando-se a termogravimetria e o terceiro avaliou a combustão de sebo bovino.

Entretanto (SOUZA et al., 2009) avaliaram e compararam, utilizando a mesma fornalha flamo tubular utilizada nesta tese, o desempenho e a transferência de calor associada à combustão direta do biodiesel de óleo de fritura e do óleo diesel, analisando ao mesmo tempo as emissões produzidas. Observou que o óleo diesel apresentou maior taxa de transferência de calor para a maioria das seções expostas à chama, mas na região onde o corpo da chama não estava presente, a taxa de transferência de calor do biodiesel tornou-se ligeiramente superior. Em relação às emissões encontrou baixos níveis de poluentes. Para o caso presente, foi necessário realizar algumas modificações significativas nesta fornalha, entre elas, colocação de instrumentação completamente renovada e desenvolvimento de um novo queimador específico para glicerina bruta.

Metodologia Experimental

3.1. ESQUEMA GERAL

A figura 9 ilustra a sequência geral de etapas seguidas durante todo o desenvolvimento da presente pesquisa, destacando-se nela a segunda etapa como a de maior importância pela quantidade e qualidade de informação aportada ao estudo.

Figura 9- Sequência metodológica da pesquisa

Entretanto, a figura 10 apresenta uma fotografia panorâmica do laboratório e bancada experimental usados para os ensaios de combustão, e a figura 11 mostra o detalhamento da mesma bancada desde dos visões diferentes. A mesma foi composta por os sistemas e equipamentos descritos nos apartes seguintes.

Figura 10 - Bancada experimental usada para os ensaios de combustão: a - Fornalha; b - Queimador; c - Unidade de aquecimento e pré-acondicionamento de glicerina; d - Manômetros diferenciais; e – Sistema de aquisição de dados; f – Analisadores de gases; g – Gases de calibração

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

(a)

Figura 11- Esquema detalhado da bancada experimental: a – Frontal; b – Superior

3.2. MATÉRIA PRIMA E INSUMOS

A glicerina bruta utilizada é derivada do sebo bovino e foi fornecida por Biocapital S.A. produtora de biodiesel localizada no estado de São Paulo. Originalmente tem estado sólido (fig. 12), cor marrom escura, odor forte e penetrante, aparência similar à rapadura, mas com consistência similar ao sebo bovino solidificado, porém mais forte. Do mesmo modo, também foi utilizada glicerina loira derivada de óleo de soja e proveniente de outra indústria do estado de Rio Grande do Sul. Como mostrado na figura 13, diferente da bruta, a glicerina loira é um líquido altamente viscoso, na cor amarela semelhante à cerveja comum e praticamente sem odor.

Figura 12- Glicerina bruta empregada no estudo

Figura 13- Glicerina loira empregada no estudo

Estas glicerinas tiveram as características descritas na tabela 20, onde também são comparadas com as do glicerol USP.

Tabela 20- Comparação das características físico-químicas do glicerol USP, glicerinas bruta e loira

Propriedade	Unidade	Glicerol USP	Glicerina bruta	Glicerina loira
Carbono	% massa	-	50,29	30,48
Hidrogênio	% massa	-	9,66	7,65
Nitrogênio	% massa	-	2,60	1,96
Oxigênio ²	% massa	-	37,21	49,91
Enxofre	% massa	-	0,24	-
Glicerol	% massa	99,9	48,5	80,0
MONG ¹	% massa	< 0,001	46,0	3,0
Água	% massa	0,2	1,5	7,0
Cinzas	% massa	<0,01	4,0	10,0
Metanol	% massa	ND ³	7,6	0,20
Cloreto de Prata	mg/kg	< 1	115	-
Cloreto de Sódio	% massa	< 0,001	0,019	10
Sulfato	mg/kg	< 2	7200	-
Fósforo	mg/kg	ND	395	-
Citrato	mg/kg	ND	11	-
Acidez	mg KOH/g	-	0,86	-
pH	Unidades	7,3	7,9	-
Densidade (20°C)	kg/m ³	1280	1061	1290
Poder calorífico superior	MJ/kg	18,31	25,53	14,75

1- Matéria Orgânica Não-Glicerol (MONG), representa por convenção a diferença obtida ao subtrair de 100 a soma do teor de glicerol, água e cinzas expressados em porcentagem (IUPAC, 1980).

2- Calculado por diferença.

3- Não detectável

Por outro lado, com objetivos comparativos e da logística do funcionamento da bancada experimental, também foram utilizados óleo diesel comum brasileiro (equivalente aproximadamente ao fuel oil No. 2), comprado em um posto distribuidor em São Carlos e gás liquefeito de petróleo (GLP) doméstico fornecido por outro distribuidor local. Nas tabelas 21 e 22 são listadas as propriedades do óleo diesel e do GLP utilizados, as quais, no caso do óleo diesel, cumprem as especificações do óleo diesel tipo B que estão definidas pela Agência Nacional de Petróleo através da Portaria ANP n.º 310 de 27/12/2001 e Regulamento Técnico

ANP n.º 06/2001. Igualmente no anexo 1 encontram-se os certificados de análise entregues pelos fornecedores desses materiais.

Tabela 21- Características básicas do óleo diesel (fuel oil No. 2) utilizado

Propriedade	Unidade	Valor
Cor ¹		Vermelho intenso
Ponto de fulgor ¹	°C	45
Massa específica (20°C) ¹		851,6
Carbono ²	% massa	86,5
Hidrogênio ²	% massa	13,2
Oxigênio ²	% massa	0,3
Poder calorífico superior ³	MJ/kg	45,19

¹ Conforme análise entregue pelo fornecedor (Apêndice 1)

² Conforme (ROSE; COOPER, 1977)

³ Conforme teste realizado neste estudo

Tabela 22- Características físico-químicas do GLP utilizado

Propriedade	Unidade	Valor
Estado físico		Gasoso
Cor		Incolor
Odor		Característico (etil-mercaptana)
Ponto de ebulição	°C	2
Temperatura de auto-ignição	°C	405
Pressão de vapor	Pa a 37,8°C	1470,99
Densidade do vapor	kg/Nm ³	1,56-2,05
Propano	% v/v	40-60
Butano	% v/v	40-60
Etano	% v/v	Maximo 11%
Pentano	% v/v	0,5-2,0
Poder calorífico superior	MJ/kg	49,91

Fonte: Liquigás Distribuidora de Gás S.A.

3.3. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS OPERACIONAIS

3.3.1. FORNALHA

Utilizou-se a fornalha do laboratório de termodinâmica do NETeF desenhada e construída durante o trabalho desenvolvido por (SOUZA et al., 2009). Esta fornalha é do tipo flamo tubular calorimétrica e foi construída em quatro módulos iguais. A figura 14, mostra em detalhe um modulo da fornalha.

Segundo (SOUZA et al., 2009), cada módulo tem um comprimento de 1 metro e é constituído por um tubo central com diâmetro interno de 305 mm, sobreposto por outro com diâmetro interno de 415 mm, formando uma câmara para escoamento da água. O módulo individualmente é constituído por três câmaras calorimétricas e cada câmara calorimétrica é atravessada por dois tubos com 25 mm de diâmetro interno como mostrado na figura 14. Além disso, cada câmara possui dois tubos de 19 mm de diâmetro interno, soldados na parte inferior e superior da câmara.

Figura 14- Detalhe de um modulo da fornalha utilizada (SOUZA et al., 2009)

Considerando as necessidades específicas desta pesquisa, foi necessário instrumentar completamente esta fornalha com novos sistemas de medição de temperatura, pressão e

vazão, igualmente aquisição de dados, aquecimento de combustível e análise contínua de gases. Além disso, foram adaptadas e modificadas algumas peças importantes, como a instalação de dois tubos equalizadores da vazão de água de resfriamento.

O material de construção da fornalha, exceto o suporte que é de perfil metálico é de aço inox AISI 304. Seu sistema de controle está composto por um painel que simula o funcionamento, operação e segurança de uma caldeira industrial. A figura 15 apresenta o aspecto final da fornalha depois das modificações realizadas para a presente pesquisa.

(a)

(b)

Figura 15 - Fornalha flamotubular utilizada: a - Exterior, b - Interior

3.3.2. QUEIMADOR

Inicialmente o queimador utilizado foi um modelo SST 03 – D122 – UOP, fabricado por Incoetermic Ltda – Indústria e Comércio de Equipamentos Térmicos, do tipo monobloco para óleo e gás. É dotado de um motor WEG de 200 V, trifásico, 2,39 A, 3.430 rpm e 0,55 kW; ventilador do tipo Sirocco e bomba de óleo marca Danfoss model BFP 21 L 5, que tem as características técnicas descritas na tabela 23.

Tabela 23- Características técnicas da bomba do queimador utilizado inicialmente.

Faixa de viscosidade do óleo	1,8 – 12 mm ² /s
Velocidade	1.400 – 3.600 rpm
Faixa de pressão	7 – 20 bar
Faixa de temperatura	- 10 a 70 °C

Na figura 16, mostra-se o queimador utilizado inicialmente.

Figura 16- Queimador SST 03 – D122 – UOP, marca Incoetermic usado inicialmente

Os testes preliminares realizados com óleo diesel tiveram o sucesso esperado, mas as características físico-químicas da glicerina bruta, entre elas, alta viscosidade, alta temperatura de auto-ignição, abrasividade e condutividade principalmente, tornaram praticamente impossível a atomização e consequentemente a combustão deste material empregando o citado queimador. Portanto foi indispensável realizar, como um objetivo a mais deste estudo, o desenvolvimento de um novo queimador que estivesse de acordo com as singulares características físicas e químicas da glicerina bruta e que, também tivesse a capacidade de queimar outros combustíveis convencionais e não convencionais entre eles óleo diesel, biodiesel, glicerina loira e sebo bovino entre outros.

Dessa forma, o queimador finalmente utilizado para os ensaios de combustão de glicerina bruta e outros combustíveis, cujos resultados são reportados neste trabalho, foi o queimador tipo vórtice ilustrado na figura 17 e que tem as características básicas descritas na tabela 24. No entanto, as especificações detalhadas e o desenho final são analisados no

capítulo 4 deste documento.

Figura 17- Queimador tipo vórtice desenvolvido e utilizado no presente estudo

Tabela 24- Resumo das características técnicas do queimador desenvolvido

Tipo	Vórtice
Viscosidade de trabalho	Até 30 mm ² /s
Potência térmica	53 kW
Peso	8.8 kg
Ignição	Elétrica
Material de construção	Aço inox AISI 304
Sistema de segurança	Auto-desligado por detecção ótica de chama
Longitude da chama	0,2 m – 0,8 m

3.3.3. FORNECIMENTO E ACONDICIONAMENTO DE COMBUSTÍVEL

Composta por três partes de acordo com o tipo de combustível fornecido. Assim, a primeira parte, como mostrada na figura 18, correspondeu à unidade de aquecimento e filtragem da glicerina bruta, integrada por um tanque em aço inox de 25 kg de capacidade, um filtro de partícula acoplado a uma tubulação isolada termicamente com poliuretano na saída e um sistema de aquecimento elétrico com controle automático de temperatura, acompanhado de um conjunto de válvulas que permitem operar o aparelho com segurança. A glicerina bruta foi inicialmente filtrada através de um filtro de entre 0,10 e 0,160 mm e introduzida nesta unidade em forma sólida ou líquida e posteriormente mantida a uma temperatura entre 91 e 160 °C e viscosidade inferior a 30 cSt.

Figura 18- Unidade de fornecimento, aquecimento e filtragem de glicerina

A glicerina quente líquida e os outros combustíveis foram bombeados até o queimador pela bomba com as características descritas na tabela 25, esta bomba foi controlada por um variador de velocidade com as características descritas na tabela 26.

Tabela 25- Características técnicas da bomba de combustível

Tipo	Engrenagem
Viscosidade de trabalho	Recomendada: Até 100 cSt
	Sob apreciação da engenharia: Até 400 cSt
	Inicial de partida do equipamento: Até 2000 cSt
Temperatura do fluido	-15°C - 110°C
Material de construção	Aço inox
Pressão máxima continua	250 bar
Marca	Hidrodinâmica
Modelo	CH11101008004
Rotação	1750 rpm
Deslocamento	8 cm ³
Vazão	12 l/min

Tabela 26- Características técnicas do variador de velocidade da bomba de combustível

Tipo	Engrenagem
Viscosidade de trabalho	Até 30 mm ² /s
Potência do motor	2 hp
Pressão máxima	250 bar
Material de construção	Aço inox
Marca	Hidrodinâmica
Modelo	Auto-desligado

Paralelamente, o óleo diesel utilizado nos ensaios foi depositado em um tanque de 5 litros de capacidade (fig. 18) acoplado ao suporte do tanque da glicerina também provido com sistema de aquecimento elétrico para o óleo diesel. O óleo diesel foi aquecido até uma temperatura entre 100 °C e 150 °C antes de ingressar ao sistema.

Finalmente, o gás usado para dar arranque ao queimador partiu de um cilindro metálico com conexão convencional similar as usadas no âmbito doméstico.

3.3.4. MEDIÇÃO DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL

Esta operação foi realizada por diferença de peso por um período de tempo padrão, medido durante o processo de combustão. Uma vez atingido o estado estacionário foram realizadas ao menos três medições de consumo por teste, com duração de cinco minutos cada. O consumo oficialmente considerado foi calculado como a média aritmética das medições realizadas.

3.3.5. MEDIÇÃO DA TEMPERATURA

Utilizou-se um sistema composto por 25 termopares do tipo K (Cromel-Alumel), para a medição da temperatura da água em um ponto da entrada da fornalha, saída da água de cada calorímetro (12 pontos) e temperatura longitudinal da chama e dos gases no centro de cada calorímetro (12 pontos). Os termopares para a medição da temperatura da chama foram cobertos com uma alumina, como proteção, na secção que ficou dentro da fornalha (figs. 15 e 19). O sinal de cada termopar foi conduzido até o sistema de aquisição de dados, mediante um cabo de extensão para termopar tipo K, com a referência PVC x PVC 2x24 AWG.

Figura 19- Detalhe do sistema de medição de temperatura: a - Configuração geral, b - Termopar na saída da água de um calorímetro, c - Termopar para medição da temperatura da chama e sonda para amostragem de gás.

Cada um dos termopares foi calibrado utilizando medidores digitais multi-paramétricos marca Fluke e Minipa ET- 2101.

3.3.6. FORNECIMENTO DE ÁGUA À FORNALHA

A água utilizada nos ensaios realizados abasteceu-se sempre desde o sistema integrado ao laboratório de combustão e motores do NETeF, foi composto por três torres de resfriamento, duas unidades de bombeamento, dois tanques de armazenagem e os respectivos acessórios de controle, configurando desta maneira um sistema fechado de recirculação em torno da fornalha.

3.3.7. MEDIÇÃO DA VAZÃO DE ÁGUA

A vazão de água passando através de cada calorímetro da fornalha foi medida com o auxílio de 12 placas de orifício de 9,6 mm de diâmetro construídas em aço inox. Posteriormente foi necessário ampliar o diâmetro do orifício das placas, nos calorímetros 2, 3, e 5, para acrescentar a vazão de água nestas seções da fornalha, onde se registrou a maior temperatura da chama, e consequentemente a maior temperatura da água na saída. Com isto, logrou-se melhorar o controle do sistema e diminuir a possibilidade de problemas de segurança por aumento da pressão interna nos calorímetros. As placas de orifício foram

previamente calibradas gravimetricamente no mesmo sistema da fornalha, obtendo-se os resultados registrados no apêndice 2.

A diferença de pressão produzida pelo fluxo da água nos calorímetros traduziu-se em uma diferença de altura, transmitida através de mangueiras de polietileno, até um manômetro diferencial invertido nivelado com ar a pressão. Isso permitiu, com o auxílio das curvas da calibração feitas previamente para as placas de orifício (Apêndice 2), determinar a vazão de água passando através de cada calorímetro. Na figura 20 ilustra-se este sistema.

Figura 20: Detalhe do Sistema de medição da vazão de água: (a) Placa de orifício, (b) Manômetro diferencial invertido, (c) Fornecimento de ar para nivelção do manômetro diferencial.

3.3.8. FORNECIMENTO DE AR

Tanto o ar utilizado para a combustão como o empregado nas outras tarefas da bancada, foi fornecido pelo compressor cujas características aparecem relacionadas na tabela 27.

Tabela 27- Características técnicas do compressor

Tipo	Pistão
Pressão de trabalho	100 psi
Potência do motor	50 hp
Marca	Worthington
Modelo	UCR 40

3.3.9. MEDIÇÃO DA VAZÃO DE AR

A vazão de ar através dos condutos de alimentação do queimador, conforme é ilustrado na figura 21, foi medida através da utilização de placas de orifício de 1,28 mm para o ar primário e de 14 mm para o ar secundário, conjuntamente com um manômetro diferencial contendo água como fluido de trabalho. No apêndice 2 encontra-se a memória de calibração das referidas placas.

Figura 21: Medição da vazão de ar

3.3.10. AQUISIÇÃO DE DADOS

Para a aquisição de dados de temperatura, vazão de água, e concentração de poluentes gasosos, foi configurado e instalado um sistema composto por um microcomputador com uma placa de aquisição de PCI-6023, acoplada a um chassis SCXI-1000 com um módulo multiplexador SCXI-1100 conectado a um bloco terminal SCXI-1300, todos da marca National Instruments (fig. 22). O módulo contou com 32 canais, os 25 primeiros foram utilizados para coletar os sinais de temperatura, os seis seguintes para o sinal dos analisadores de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂), hidrocarbonetos totais (HCT), óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Os dados do manômetro diferencial para determinar a vazão de água, tiveram entrada manual.

Figura 22: Aquisição de dados

Os sinais transferidos para a placa de aquisição foram processados por um programa com interface LabView 7.1, desenvolvido para este trabalho no NETeF. O software foi configurado para registrar longas coletas, exportando os dados registrados para posterior tratamento.

A figura 23 apresenta a vista parcial do programa de monitoramento e registro de dados.

Figura 23: Interface do aplicativo de registro de dados

3.3.11. AMOSTRAGEM E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO

Os gases de combustão gerados na fornalha foram coletados em 12 pontos diferentes, correspondentes cada um a um calorímetro. Isto foi realizado mediante sondas de metal, como mostrado na figura 19-a e 19-c. Posteriormente foram conduzidos por mangueiras de teflon até o distribuidor-seletor do ponto de amostragem da figura 22. O gás captado passava a continuação por um filtro de partículas com capacidade de retenção de $2\mu\text{m}$. Desde este era aspirado por uma bomba de vácuo e enviado até os analisadores contínuos de CO, CO₂, O₂, SO₂, NO_x e HCT passando antes por um condensador. As concentrações emitidas foram medidas em analisadores Horiba Enda 1400 e Tecnomotor no caso do NO_x (figs. 24 e 25). Estes analisadores foram conectados ao sistema de aquisição de dados que recebia e processava continuamente as leituras. As características dos analisadores de gases estão relacionadas na tabela 28.

Figura 24: Analisadores de gases HORIBA

Figura 25: Analisador de gases TECNOMOTOR

Tabela 28- Características dos analisadores de gases

	O₂	CO₂	CO	HCT	NO_x	SO₂
Fabricante	Horiba	Horiba	Horiba	Horiba	Tecnomotor	Horiba
Modelo	MPA-510	VIA-510	VIA-510	FIA-510	TM-131	VIA-510
Princípio de análise	Paramagnético	Infravermelho	Infravermelho	Ionização de chama de hidrogênio	Infravermelho	Infravermelho
Faixa de medição	0 - 25 %	0 - 20 %	0 - 250 ppm	0-3000 ppm	0 - 1000 ppm	0 - 250 ppm
Erro/Precisão	±0.05%	±0.05%	±0.05%	±0.05%	±1.0%	±0.05%

Os analisadores de gases foram calibrados antes do início de cada operação, sendo sempre realizada com gases padrão primário. Procurou-se manter as linhas de amostragem de gases tão curtas quanto possível, de forma a minimizar reações químicas e mistura na linha que pudessem alterar o resultado e também diminuir a velocidade de resposta dinâmica na aquisição. No anexo 2 são apresentados os certificados de análise dos gases padrão primário utilizados.

3.3.12. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO NO GÁS DE COMBUSTÃO

Assumindo uma mistura homogênea do gás de combustão no interior da fornalha, as amostras de gás para a determinação da concentração de partículas, foram coletadas mediante uma sonda localizada no ponto de amostragem do ultimo calorímetro utilizando uma bomba de vácuo que operou com uma vazão média de 8,5 litros/min. As partículas foram retidas durante os testes em filtros de celulose padronizados para análise quantitativa, de ultra baixo teor de cinzas ($<0,01\%$), retenção de partículas $< 2\mu\text{m}$, marca Schleicher and Schuell e referencia 589/3 o quais tinham sido previamente pesados. Posteriormente os filtros eram submetidos a aquecimento a temperatura controlada de 103°C por 30 min em um forno de secagem. A seguir foram colocados em um dessecador com leito de sílica por um período de 30 min e posteriormente pesados em uma balança analítica de precisão $\pm 0,0001\text{ g}$ para obter por diferença a massa de partículas contida na amostra.

3.3.13. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

Os valores de poder calorífico foram determinados no calorímetro IKA-WERKE, modelo C 2000 disponível no laboratório de química do NETeF (fig. 26). Este equipamento mede o poder calorífico superior (PCS) de amostras de líquido e de sólidos.

Figura 26: Calorímetro IKA-WERKE, modelo C2000

3.3.14. REOLOGIA

Os ensaios reológicos para as amostras de óleo diesel e glicerina bruta e loira foram realizados nos reômetros rotacionais da marca BROOKFIELD (Rheometer DVIII+) disponíveis no NETeF (fig. 27) com o fim de determinar o comportamento reológico dos combustíveis utilizados. Os reômetros foram acoplados a um banho termostático, permitindo assim realizar medidas reológicas a varias temperaturas.

Figura 27: Reômetro BROOKFIELD DVIII+

3.3.15. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Foram realizadas análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras de glicerol e glicerina bruta e loira visando estabelecer condições e características chaves do processo de decomposição térmica destes materiais. Para estes ensaios utilizaram-se analisadores termogravimétricas da marca SHIMADZU que têm as características anotadas na tabela 29 e ilustradas na figura 28. Na execução dos ensaios TG utilizou-se um cadinho de alumina, com 5,8 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura para acondicionar as amostras a serem introduzidas no forno do analisador. A atmosfera reagente empregada foi ar sintético a uma vazão constante de 100 ml/min sob as amostras, o tamanho da amostra usada foi de $10 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$ e a temperatura foi aumentada desde a temperatura do laboratório até 900° com taxas de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

Adicionalmente, para minimizar ou até mesmo eliminar os fatores que podem gerar erros em curvas de TG, foi realizado um “branco” sob as mesmas condições experimentais, o qual foi descontado das curvas TG obtidas no experimento.

Tabela 29- Características do analisador termogravimétrico

	TG
Fabricante	Shimadzu
Modelo	51H
Massa de amostra	Até 2000 mg
Temperatura de trabalho	Da ambiente até 1500°C
Raço de aquecimento programável	De 0,1 até 50,0 °C/min
Vazão de gás de arraste	Até 100 ml/min
Tempo de retenção	-

Figura 28: Balança termogravimétrica Shimadzu TG-51H

3.3.16. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ACROLEÍNA NOS GASES DE COMBUSTÃO

Os ensaios realizados para determinar a concentração de acroleína no gás de combustão da glicerina bruta e loira e dos outros combustíveis valorados foram executados no laboratório do NETeF conforme a metodologia descrita na Norma Brasileira 12026: Determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidas no gás de escapamento, por cromatografia líquida – Método 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Este método baseia-se no fato de os aldeídos presentes no gás de combustão, ao serem absorvidos em solução de DNPH/Acetonitrila (ACN) formam derivados carbonílicos quantificáveis (ABNT, 2002).

A coleta de cada ensaio foi realizada, borbulhando-se o gás de combustão em frascos lavadores de gás contendo a solução de DNPH/ACN acidificada. Para diminuir o erro associado a fatores externos foi realizado um “branco”, utilizando ar ambiente como amostra. Em todos os ensaios realizados a vazão de coleta foi ajustada e mantida em torno de 1,5 litros por minuto, permanecendo o conjunto de frascos lavadores de gás em banho refrigerado a uma temperatura abaixo de 6°C até o término do ensaio. A acroleína presente no gás de combustão e no ar ambiente foi absorvida na solução de DNPH/ACN, sendo posteriormente transformada em um derivado carbonílico pela reação com a solução. Após o ensaio, as soluções contidas nos frascos lavadores de gás foram transferidas para balões volumétricos de 100 ml e enchidos com acetonitrila até completar sua capacidade.

Uma vez transferidas e preparadas, as amostras foram analisadas no cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) marca LDC Analytical modelo 4100, apresentado na figura 29 e configurado com os parâmetros anotados na tabela 30.

Tabela 30- Parâmetros de configuração do cromatógrafo líquido para o análise da concentração de acroleína

Volume de injeção	10 µl
Fase móvel	Água destilada: Acetonitrila (35%:65%) em volume
Vazão	Constante a 1 ml/min
Detector	De absorbância no ultravioleta/visível, ajustado para 365 nm
Coluna	De fase reversa do tipo octadecilsilano (O.D.S.) – C 18 de 25 cm x 4.6 ID x 5 mm

Figura 29: Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) e integrador

Os derivados de aldeídos foram identificados e quantificados com o auxílio do

integrador Millipore, modelo Waters 746 segundo o método de padronização externa, que se baseia na proporcionalidade das áreas sob os picos cromatográficos relativos ao padrão e à amostra.

3.3.17. ESTUDO DA MUTAGENICIDADE POTENCIAL DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE GLICERINA E OUTROS COMBUSTÍVEIS

A avaliação físico-química de emissões atmosféricas é o método mais frequentemente utilizado como fonte de dados sobre a qualidade do ar, porém não é o mais adequado para se prever diretamente os riscos aos quais os seres vivos estão sujeitos por causa da poluição do ar. A valoração do nível de afetação sofrida por seres vivos específicos na presença de poluentes atmosféricos tem sido uma ferramenta útil, devido a sua capacidade para fornecer informações rápidas e seguras quanto aos efeitos dos poluentes no meio ambiente e ainda prever os danos potenciais aos ecossistemas e na saúde dos seres vivos expostos a estes poluentes. Espécies de plantas têm sido muito empregadas como biomonitoras, bioindicadoras ou biosensoras da qualidade do ar por serem altamente sensíveis e com propriedades para diferenciar e descrever alterações ambientais de forma geral (ARDNT; SCHWEIZER, 1991).

Estes mesmos autores definem biomonitoramento como qualquer método que faz uso de reações da vida em qualquer nível para indicar e/ou caracterizar alterações induzidas nas condições ambientais, entre elas as produzidas pela poluição atmosférica. Por outro lado, os organismos vivos denominados de bioindicadores são aqueles que reagem ao estresse pelo acúmulo de substâncias nos tecidos ou sofrem alterações morfológicas, fisiológicas, genéticas ou etológicas (KLUMPP et al., 2002).

O biomonitoramento de emissões atmosféricas representa um método complementar que amplia o horizonte na avaliação do risco ambiental, mas não substitui os métodos convencionais de avaliação dos níveis de poluição. Apesar dos efeitos observados em plantas não poderem ser extrapolados para populações humanas, os resultados de experimentos com plantas podem ser valorados com este propósito, devido à grande sensibilidade destes organismos, mesmo em situações de baixos níveis de contaminação do ar. Assim, é possível considerar que, caso um poluente não apresente nenhum dano detectável para a maioria das espécies vegetais sensíveis, também não afetará as demais espécies, incluindo o homem (GUIMARÃES et al., 2000).

Vários trabalhos têm sido realizados no NETeF sobre biomonitoramento aplicado a emissões poluentes da exaustão de motores e fontes estacionárias de combustão. Este é o caso dos trabalhos desenvolvidos por (OLIVEIRA, 2005) e (MAZAK et al., 2010). Destaca-se nesses casos a utilização do ensaio de mutação em pêlos estaminais do clone KU-20 da *Tradescantia* (Trad-SH) como método de biomonitoramento.

O ensaio TRAD-SH foi desenvolvido por Arnold H. Sparow entre os anos de 1950 e 1960. Inicialmente, estes estudos avaliavam os efeitos na genética induzidos pela radiação nuclear. Posteriormente, o ensaio foi adaptado para a detecção de agentes mutagênicos transportados no ar e componentes orgânicos voláteis e mais tarde para avaliação de agentes químicos na forma líquida (MA et al., 1994). Este ensaio é baseado na heterozigose de tais células para coloração, sendo a característica coloração “azul” dominante e “rosa” recessiva. Assim, uma vez que todas as células possuem um alelo para coloração azul e um para coloração rosa, uma simples mutação gera uma alteração fenotípica de fácil percepção.

Desta forma, uma mudança da pigmentação azul (dominante) para rosa (recessiva) determina uma mutação.

Uma célula mutante (rosa) pode se dividir gerando uma sequência de células mutantes, resultando em apenas um evento mutagênico. Portanto, o número de eventos de mutação é determinado pelo número de células mutantes separadas por pelo menos uma não mutante (azul).

Os ensaios Trad-SH realizadas neste estudo, foram desenvolvidos junto ao trabalho de (MAZAK et al., 2010). A metodologia foi retirada do mesmo, e detalhada a continuação:

Para a realização dos testes de intoxicação, os pedúnculos florais foram colhidos no jardim do NETeF algumas horas antes e mantidos em sistemas de aeração.

As inflorescências do biomonitor foram colhidas e inseridas em câmaras para intoxicação com poluentes provenientes da emissão da fornalha por períodos de 40 minutos. Após a intoxicação, as inflorescências foram retiradas das câmaras e mantidas em um Becker com água sob um sistema de aeração, por aproximadamente 78 horas. Durante este período, à medida que as flores abriram, estas foram coletadas e preparadas para análise.

A preparação teve início com a separação dos seis estames de cada flor, que foram

colocados lado a lado sobre uma lâmina. Colocou-se uma gota de água e alinharam-se os pêlos estaminais manualmente com uma pinça de modo a facilitar sua visualização. Nesta análise foi avaliado o número de eventos de mutação nos pêlos estaminais utilizando-se um microscópio (estereoscópico com câmara acoplada).

Após aproximadamente dois dias, as extremidades inferiores dos pedúnculos cicatrizavam-se, sendo necessário cortá-los. Na análise foi feita a preparação das lâminas, removendo das flores suas anteras e pistilos e em seguida a remoção dos seis estames, um a um, e colocados sobre uma lâmina com gotas de água. Utilizou-se uma lupa (contador de colônias) e um par de agulhas para “pentear” os pêlos estaminais de cada estame de forma que estes ficaram organizados para a análise.

Após a lâmina preparada foi levada ao microscópio e observada em menor aumento sobre um fundo branco, de forma a revelar as reais cores das células. Um cordão de células rosadas foi considerado um único evento mutagênico, uma vez que se origina de uma única mutação. Duas ou mais células mutantes rosas separadas por células normais roxas foram consideradas eventos mutagênicos.

Após a contagem dos eventos mutagênicos, os resultados foram expressos em termos de eventos mutagênicos por 1.000 pêlos estaminais, ou seja, o resultado foi multiplicado por 1.000 e dividido pela média do número de pêlos estaminais por flor.

Para estimar a média de pêlos estaminais por flor utilizou-se uma amostra de flores colhidas aleatoriamente. De cada uma delas foram removidos três estames, sendo dois de sépala e um de pétala, ou dois de pétala e um de sépala. Foram preparadas lâminas de modo idêntico ao que foi feito para as análises e utilizando-se o microscópio, contou-se o número de pêlos em cada estame.

Como cada flor possui seis estames, os resultados foram multiplicados por dois e obteve-se a média de pêlos por flor considerando-se o número total de amostras utilizadas.

A análise estatística foi feita através da ferramenta de Análise de dados do Excel 2007. O nível de significância foi ajustado em 5%. Foi realizada a análise de comparações múltiplas (teste de Turkey) para verificar se houve diferenças significativas entre as médias de frequências de mutações observadas nos grupos estudados. Nas figuras de 30 a 32 ilustra-se o procedimento seguido.

Figura 30: Clone KU-20 da *Tradescantia* no NETeF, (OLIVEIRA, 2005)

Figura 31: a - Pedúnculos sendo intoxicados, b - Pedúnculos sendo aerados após intoxicação, c - Flores abertas e flores colhidas, d - Flores guardadas em placas.

Figura 32: Células mutagênicas (rosas) em pêlos estaminais (MAZAK et al., 2010).

3.4. CÁLCULOS

3.4.1. EQUAÇÕES DE COMBUSTÃO

A análise elementar de um composto permite calcular (ou estimar) sua fórmula mediante um método amplamente conhecido e utilizado, baseado na relação teórica de moles entre seus componentes. Com base na análise elementar feita para a glicerina bruta e loira reportada na tabela 20, e para o caso do óleo diesel conforme a composição em massa (86,5% de Carbono, 13,2% de Hidrogênio e 0,3% de Enxofre) reportada por (ROSE; COOPER, 1977) e aplicando o método do balanço de massa, encontraram-se para a glicerina bruta, loira e o óleo diesel respectivamente as seguintes fórmulas que expressam a composição média destes combustíveis utilizados no presente estudo:

Considerando a baixa concentração de enxofre, fósforo e cloro presentes na glicerina bruta e no óleo diesel relativa a dos outros elementos, e da mesma forma procurando deixar as fórmulas em termos de números inteiros pequenos, simplificaram-se estas expressões até as apresentadas a continuação para a glicerina bruta, loira e óleo diesel, onde foi suposto que o nitrogênio do combustível, não reagiu com o oxigênio do ar:

Desta forma, partindo da equação geral de combustão com a forma geral:

Ou para o caso dos combustíveis oxigenados:

Tem-se que as equações balanceadas para a combustão estequiométrica destes três combustíveis são as seguintes:

Para a glicerina bruta:

Para a glicerina loira:

Para o óleo diesel:

De forma semelhante, quando utilizado um excesso de ar para a combustão, as equações (2) e (3) tornaram-se:

Onde λ corresponde ao coeficiente de excesso de ar e x, y, z, a, b, c, d, e a quantidade de substância em mol.

3.4.2. COMPOSIÇÃO TEÓRICA DOS GASES DE COMBUSTÃO

Para uma porcentagem (ou coeficiente de excesso de ar) conhecida, a composição teórica dos gases de combustão produzidos a partir de qualquer substância combustível, pode-se calcular a partir da correspondente equação de combustão balanceada ou da sua análise elementar. Neste caso, a composição teórica dos gases de combustão foi calculada a partir da análise elementar reportada na tabela 20 para a glicerina bruta e loira, e para o óleo diesel foi utilizada a mesma composição em massa que serviu para o desenvolvimento da equação de combustão balanceada. Adverte-se que as interações (ou reações) entre o enxofre e o sódio, cloro e sódio, oxigênio e sódio, oxigênio e fósforo, hidrogênio e cloro, hidrogênio e enxofre, entre outras que de fato podem acontecer devido a presença de estes elementos na glicerina bruta ou loira, não foram consideradas neste cálculo.

Assim, as composições mássicas foram transformadas em molares e a partir delas calculou-se o número de moles de cada produto formado e com estes o total de moles conforme as reações de cada elemento dadas pelas equações de (9) a (13). Porém as moles de oxido de sódio formadas no caso da combustão da glicerina loira, não foram incluídas por se tratar de um produto solido.

Conforme o anterior, o numero total de moles de produtos gasosos de combustão foi calculado como:

$$n_T = nCO_2 + nH_2O + nSO_2 + nClO + nO_2 + nN_2 \quad (14)$$

E as correspondentes porcentagens molares (ou volumétricas) da forma:

$$\%molar = \frac{n_A}{n_T} \times 100 \quad (15)$$

Onde n_A são as moles de cada produto (CO_2 , H_2O , SO_2 , ClO , O_2 ou N_2).

Assim, nas tabelas de 31 a 33 reportam-se as composições teóricas dos gases de combustão calculadas para os combustíveis utilizados na presente pesquisa.

Tabela 31- Composição teórica em base úmida do gás de combustão de glicerina bruta (%molar)

Coefficiente de excesso de ar (λ)	CO₂	H₂O	SO₂	ClO	O₂	N₂
1,00	14,18	16,25	0,0300	0,0011	0	69,53
1,10	13,04	14,94	0,0230	0,0010	1,69	70,29
1,15	12,53	14,36	0,0220	0,0010	2,44	70,63
1,20	12,06	13,82	0,0216	0,0009	3,13	70,94
1,23	11,78	13,49	0,0211	0,0009	3,56	71,14
1,25	11,63	13,33	0,0208	0,0009	3,78	71,23
1,30	11,23	12,86	0,0201	0,0009	4,37	71,50
1,40	10,50	12,03	0,0188	0,0008	5,45	71,99
1,50	9,86	11,29	0,0177	0,0008	6,39	72,42

Tabela 32- Composição teórica em base úmida e livre de sódio do gás de combustão de glicerina loira (%molar)

Coefficiente de excesso de ar (λ)	CO₂	H₂O	ClO	O₂	N₂
1,00	14,33	21,41	0,9640	0	63,29
1,10	13,27	19,83	0,8930	1,55	64,83
1,15	12,80	19,13	0,8612	2,24	64,97
1,20	12,36	18,47	0,8316	2,88	65,45
1,23	12,11	18,09	0,8148	3,25	65,72
1,25	11,95	17,86	0,8040	3,48	66,32
1,30	11,57	17,28	0,7782	4,05	66,32
1,40	10,87	16,24	0,7312	5,07	67,08
1,50	10,25	15,32	0,6895	5,98	67,77

Tabela 33- Composição teórica em base úmida do gás de combustão de óleo diesel (%molar)

Coefficiente de excesso de ar (λ)	CO₂	H₂O	SO₂	ClO	O₂	N₂
1,00	13,53	12,30	0,0176	0	0	74,13
1,10	12,36	11,25	0,0161	0	1,80	74,55
1,15	11,86	10,78	0,0154	0	2,59	74,73
1,20	11,39	10,36	0,0148	0	3,32	74,90
1,23	11,13	10,12	0,0144	0	3,73	74,99
1,25	10,96	9,97	0,0142	0	3,99	75,06
1,30	10,56	9,60	0,0137	0	4,61	75,20
1,40	9,83	8,95	0,0128	0	5,73	75,46
1,50	9,21	8,37	0,0120	0	6,71	75,68

3.4.3. TEMPERATURA DE ORVALHO

A determinação da temperatura do ponto de orvalho, esteve baseada no fato de que em uma mistura de gases ideais submetida a uma determinada pressão, a pressão parcial de qualquer um dos gases é proporcional a relação entre seu número de moles e o número de moles total.

Desta maneira, a pressão parcial da água está dada pela equação (16):

$$\bar{P} = \frac{n_{H_2O}}{n_T} x P_{Total} \quad (16)$$

A esta pressão, a temperatura de orvalho será a temperatura de saturação.

Consequentemente, na tabela 34 são relacionadas as temperaturas de saturação (pontos de orvalho) para as diferentes pressões parciais da água estabelecidas a partir das informações das tabelas 31 a 33.

Tabela 34- Temperatura de orvalho ou de saturação da água para os gases de combustão dos combustíveis utilizados (°C)

Coeficiente de excesso de ar (λ)	Glicerina bruta		Glicerina loira		Diesel	
	$\bar{P}_{H_2O}$	$T_{orvalho}$	$\bar{P}_{H_2O}$	$T_{orvalho}$	$\bar{P}_{H_2O}$	$T_{orvalho}$
	(mmHg)	(°C)	(mmHg)	(°C)	(mmHg)	(°C)
1,00	113,9125	54,23	150,0841	60,10	86,223	48,52
1,10	104,7294	52,35	139,0083	58,42	78,8625	46,77
1,15	100,6636	51,62	134,1013	57,60	75,5678	45,94
1,20	96,8782	50,90	129,4747	56,91	72,6236	45,14
1,23	94,5649	50,42	126,8109	56,43	70,9412	44,71
1,25	93,4433	50,19	125,1986	56,08	69,8897	44,38
1,30	90,1486	49,35	121,1328	55,40	67,296	43,67
1,40	84,3303	48,16	113,8424	54,19	62,7395	42,36
1,50	79,1429	46,88	107,3932	52,96	58,6737	40,99

Fonte: Este estudo, LEMMON; MCLINDEN; FRIEND, 2011a

3.4.4. RELAÇÃO AR – COMBUSTÍVEL

Para qualquer combustível $C_XH_YO_Z$ com equação balanceada da forma mostrada em (8), encontra-se que:

$$\frac{a(O_2 + 3,762N_2).molAr}{C_XH_YO_Z.molCombustivel} \times \frac{(ax32+ax3,762x28)kgAr}{molAr} \times \frac{molCombustivel}{(12xX+1xY+16xZ)kgCombustivel} = kgAr/kgCombustivel \quad (17)$$

Por conseguinte, aplicando esta expressão para as equações (4), (5) e (6) foi obtida a relação ar-combustível teórica para os três combustíveis utilizados, os quais são reportados na tabela 35.

Tabela 35- Relação ar - combustível teórica para os combustíveis utilizados

Combustível	Relação ar-combustível
	(kg de ar/kg de combustível)
Glicerina bruta	7,46
Glicerina loira	4,33
Óleo diesel	14,92

3.4.5. BALANÇO DE MASSA

O gráfico da figura 33 esquematiza as entradas e saídas de massa para uma célula calorimétrica da fornalha. Sendo assim, dois fluidos atravessaram simultaneamente a fornalha, o gás de combustão (de forma axial através do tubo interior contínuo e fechado) e a água de resfriamento (através da câmara que envolve o tubo interior). Desta forma, o balanço global para o material gasoso está dado pela equação (18).

Figura 33: Descrição dos fluxos de massa para a primeira célula calorimétrica da fornalha

$$A\left(\frac{kg}{h}\right) + C\left(\frac{kg}{h}\right) = G\left(\frac{kg}{h}\right) \quad (18)$$

Consequentemente os balanços individuais das espécies elementares constituintes dos insumos (ar e combustível) são dados pela equação (19):

$$AxY_{i1}\left(\frac{kg}{h}\right) + CxY_{i2}\left(\frac{kg}{h}\right) = GxY_{i3}\left(\frac{kg}{h}\right) \quad (19)$$

Onde Y_{i1} , Y_{i2} e Y_{i3} correspondem às frações em massa da espécie elementar i no ar, no combustível e no gás de combustão respectivamente.

Desta forma, a exemplo, no caso do gás de saída, um prévio conhecimento da quantidade de combustível consumido, da quantidade de ar utilizada e da composição do gás de combustão na saída, foi possível conferir com a equação (19) o resultado da massa total de gás produzida avaliado inicialmente mediante a equação (18).

Para o caso da água de resfriamento, o balanço para a célula calorimétrica individual

mostrada na figura 33, está representado pela equação (20).

$$W_{i-entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) = W_{i-saida} \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (20)$$

Onde i indica o numero do calorímetro ($i = 1,2,3...12$), assim para toda a fornalha é dado pela equação (21) ou (22).

$$W_{1-entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) + W_{2-entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) + W_{3-entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) + \dots + W_{12-entrada} \left(\frac{kg}{h} \right) = W_{1-saida} \left(\frac{kg}{h} \right) + W_{2-saida} \left(\frac{kg}{h} \right) + W_{3-saida} \left(\frac{kg}{h} \right) + \dots + W_{12-saida} \left(\frac{kg}{h} \right), \quad (21)$$

Ou

$$\sum_{12}^{i=1} W_{i-entrada} = \sum_{12}^{i=1} W_{i-saida} \quad (22)$$

Para todos os ensaios realizados, a quantidade de água passando através de cada calorímetro foi diferente para cada um devido à necessidade de equilibrar as diferentes quantidades de calor transferido conforme sua localização com respeito à chama.

3.4.6. VAZÃO DO GÁS DE COMBUSTÃO

A vazão do gás de combustão na saída da fornalha foi calculada com base na sua composição molar e no balanço global de massa ilustrado na figura 33 e definido pela equação (18), o mesmo que também foi conferido, realizando um balanço de nitrogênio mediante a equação (19).

Desta forma:

$$\text{Vazão do gás de combustão} = g(m^3/h) = \frac{G(kg/h)}{\rho_{gás}(kg/m^3)} \quad (23)$$

Onde $\rho_{gás}$ corresponde à densidade média do gás de combustão à temperatura real e

pressão real de saída, calculada como indicado na equação (24).

$$\rho_{gs} = X_{CO_2} x \rho_{CO_2} + X_{CO} x \rho_{CO} + X_{SO_2} x \rho_{SO_2} + X_{H_2O} x \rho_{H_2O} + X_{O_2} x \rho_{O_2} + X_{N_2} x \rho_{N_2} \quad (24)$$

Sendo que X_i é a fração molar real de cada produto de combustão no gás de saída e ρ_i sua densidade à temperatura real e pressão real de trabalho.

Por outro lado, considerando que em todos os ensaios realizados a pressão média foi de 93.3 kPa (ou 700 mmHg) e a temperatura média de saída do gás de combustão manteve-se na faixa de 70°C a 160°C, na tabela 36 encontram-se especificadas as densidades para os produtos de combustão baixo nessas condições.

Tabela 36- Densidade dos produtos de combustão considerados para o calculo da vazão do gás de saída da fornalha

Temperatura (°C)	Densidade (kg/m ³)						
	CO ₂	H ₂ O	CO	O ₂	SO ₂	N ₂ O	N ₂
130	1,2273	0,5065	0,7797	0,8909	1,7929	1,2277	0,7797
131	1,2243	0,5052	0,7778	0,8887	1,7884	1,2246	0,7778
132	1,2212	0,5039	0,7758	0,8865	1,7839	1,2216	0,7759
133	1,2182	0,5026	0,7739	0,8843	1,7795	1,2185	0,7740
134	1,2152	0,5013	0,7720	0,8822	1,7750	1,2155	0,7721
135	1,2122	0,5000	0,7701	0,8800	1,7706	1,2125	0,7702
136	1,2092	0,4987	0,7683	0,8779	1,7662	1,2096	0,7683
137	1,2063	0,4975	0,7664	0,8757	1,7618	1,2066	0,7664
138	1,2033	0,4962	0,7645	0,8736	1,7574	1,2036	0,7646
139	1,2004	0,4950	0,7627	0,8715	1,7531	1,2007	0,7627
140	1,1975	0,4937	0,7608	0,8693	1,7488	1,1978	0,7609
141	1,1945	0,4925	0,7590	0,8672	1,7445	1,1949	0,7590
142	1,1917	0,4912	0,7571	0,8652	1,7402	1,192	0,7572
143	1,1888	0,4900	0,7553	0,8631	1,7360	1,1891	0,7554
144	1,1859	0,4888	0,7535	0,8610	1,7318	1,1862	0,7536
145	1,1831	0,4876	0,7517	0,8589	1,7275	1,1834	0,7518
146	1,1802	0,4864	0,7499	0,8569	1,7234	1,1805	0,7500
147	1,1774	0,4852	0,7481	0,8548	1,7192	1,1777	0,7482
148	1,1746	0,4840	0,7463	0,8528	1,7150	1,1749	0,7464
149	1,1718	0,4828	0,7446	0,8508	1,7109	1,1721	0,7446
150	1,1690	0,4816	0,7428	0,8488	1,7068	1,1693	0,7429
151	1,1662	0,4804	0,7411	0,8468	1,7027	1,1665	0,7411
152	1,1635	0,4793	0,7393	0,8448	1,6987	1,1638	0,7394
153	1,1607	0,4781	0,7376	0,8428	1,6946	1,161	0,7376
154	1,1580	0,4770	0,7359	0,8408	1,6906	1,1583	0,7359
155	1,1553	0,4758	0,7341	0,8389	1,6866	1,1556	0,7342
156	1,1526	0,4747	0,7324	0,8369	1,6826	1,1529	0,7325
157	1,1499	0,4735	0,7307	0,8350	1,6786	1,1502	0,7308
158	1,1472	0,4724	0,7290	0,8330	1,6747	1,1475	0,7291
159	1,1445	0,4713	0,7273	0,8311	1,6707	1,1448	0,7274
160	1,1419	0,4701	0,7257	0,8292	1,6668	1,1422	0,7257

Fonte: (LEMMON; MCLINDEN; FRIEND, 2011b).

3.4.7. TEMPERATURA DA CHAMA

Considerando que a temperatura da chama varia com a razão ar-combustível no processo de combustão e sendo este um importante parâmetro, nos casos onde foi necessário a temperatura da chama foi medida utilizando um pirômetro manual infravermelho marca Minolta/Land, modelo Cyclops com capacidade para medir temperaturas até 2000°C

3.4.8. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

Ao término de uma reação química de combustão, isto é, no equilíbrio termodinâmico na qual as variações de energia cinética foram desprezíveis e nenhum calor foi trocado, a temperatura atingida pelos produtos de combustão é a mais alta possível para os reagentes utilizados (PAGLIUSO, 1984). Esta é conhecida como a temperatura adiabática de chama.

A somatória das equações (9) a (13) dá como resultado a equação (25), a qual representaria a reação química global para a combustão do combustível utilizado a partir dos seus componentes elementares. Então as moles de cada um dos produtos podem ser calculadas a partir da combustão de cada um dos elementos componentes do combustível mediante as equações individuais (9 a 13) ou pela global (25), considerando-se também, o oxigênio e o nitrogênio que já vem com o combustível, se fosse o caso.

Assim, é possível estimar a temperatura adiabática de chama para esta reação realizando um balanço energético conforme a termodinâmica clássica, mas fazendo previamente várias considerações como reportado por (MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N., 2006):

1. O volume de controle é como indicado pela linha pontuada da figura 34.

Figura 34: Volume de controle para o cálculo da temperatura adiabática de chama

2. O calor transferido pelo volume de controle é igual a zero ($q_{v,c} = 0$)
3. O volume de controle não realiza trabalho nenhum ($w_{v,c} = 0$)
4. Os efeitos da energia cinética e potencial são desprezíveis
5. O ar e os gases de combustão comportam-se como gases ideais
6. A combustão é completa
7. Os reagentes entram no queimador a 25 °C e uma atmosfera de pressão.
8. A situação acontece em regime permanente

Conforme o anterior, para a reação da equação (25) tem-se:

$$\sum_P n_s h_s = \sum_R n_e h_e \quad (26)$$

Considera-se que:

$$h = h_{(T,P)} = h_f^\circ + [h_{(T,P)} - h_{(T_{ref}, P_{ref})}] = h_f^\circ + \Delta h \quad (27)$$

Substituindo:

$$\sum_P n_s (h_f^\circ + \Delta h)_s = \sum_R n_e (h_f^\circ + \Delta h)_e \quad (28)$$

$$\sum_P n_s \dot{h}_{f_s} + \sum_P n_s \Delta h_s = \sum_R n_e \dot{h}_{f_e} + \sum_R n_e \Delta h_e \quad (29)$$

Reorganizando:

$$\sum_P n_s \Delta h_s = \sum_R n_e h_{f_e}^0 + \sum_R n_e \Delta h_e - \sum_P n_s h_{f_s}^0 \quad (30)$$

De acordo com as considerações realizadas no começo:

$T_{ref} = T$, por tanto $\Delta h_e = 0$, por conseguinte:

$$\sum_P n_s \Delta h_s = \sum_R n_e h_{f_e}^0 - \sum_P n_s h_{f_s}^0 \quad (31)$$

Onde h_f^0 é a entalpia de formação à temperatura e pressão de referência, h é a entalpia à temperatura e pressão de trabalho, n é o numero de moles, R indica reagente, P produto, e e s denotam entrada e saída respectivamente.

O Δh_s depende da temperatura em que os produtos de combustão se encontram. Esta temperatura é a temperatura adiabática de chama ou temperatura procurada. Substituindo-se os valores correspondentes para cada combustível, é possível encontrar esta temperatura mediante um procedimento iterativo partindo de uma temperatura razoavelmente suposta.

Neste caso, os valores da entalpia de formação utilizados são apresentados na tabela 37

Tabela 37- Entalpia de formação para os produtos de combustão

Composto ou elemento	h_f° (kJ/mol a 25°C, 101.3250 kPa)
CO ₂	-393,520
H ₂ O _(g)	-241,830
H ₂ O _(l)	-286,020
SO ₂	-296,810
ClO	101,220
Na ₂ O _(l)	-372,840
Na ₂ O _(s)	-417,980
C	0
H	0
O ₂	0
N ₂	0
Na	0
Cl ₂	0
S	0

Fonte: (LEMMON; MCLINDEN; FRIEND, 2011b; MORAN, MICHAEL J.; SHAPIRO, HOWARD N., 2006).

Conforme (SALVI, 1975), alternativamente o calculo foi verificado através da expressão:

$$T_{adiabatica} - T_{ambiente} = \frac{PCLxm_{combustivel}}{C_{Pmedia-gas}xm_{gas}}$$

Onde m é massa.

3.4.9. BALANÇO TÉRMICO E ANÁLISE DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA FORNALHA

De um modo geral, o balanço térmico na fornalha utilizada esta dado pela equação (32) e ilustrado na figura 35.

$$\text{Energia disponível} = \text{Energia utilizada} + \text{Perdas de energia no processo} \quad (32)$$

A energia disponível ou total (Q_d) correspondeu a toda a energia associada com os insumos que interagiram no processo de combustão, nesse caso, o combustível e o ar. Dessa forma, a energia para operação em regime permanente foi definida como:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}_c g(z_2 - z_1) + \dot{m}_c \frac{(v_2 - v_1)^2}{2} + \dot{Q}_u + \dot{Q}_p \quad (33)$$

Onde m_c é a massa do combustível, g a aceleração da gravidade, z a altura sobre o nível de referência, v a velocidade, Q_u a energia ou calor utilizado ou absorvido pela água de resfriamento e Q_p a energia ou calor perdido durante o processo.

Figura 35: Balanço térmico

Considerando que as variações da energia cinética e potencial são desprezíveis, devido a sua insignificante magnitude em relação às outras grandezas, a equação (33) transforma-se em:

$$Q_d = Q_u + Q_p \quad (34)$$

Paralelamente, tem-se que:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}_c PCI_c + \dot{m}_c C_{p_c} (T_c - T_0) + \dot{m}_a C_{p_a} (T_e - T_0) \quad (35)$$

Onde PCI_c , C_{p_c} e T_c são respectivamente o poder calorífico inferior, a capacidade calorífica e a temperatura do combustível na entrada ao queimador, entretanto, $\dot{m}_a$, C_{p_a} e T_e são a massa, a capacidade calorífica e a temperatura de entrada do ar ao queimador respectivamente e T_0 é a temperatura do laboratório. O ar alimentado ao queimador não foi pré-aquecido, assim a temperatura de entrada do ar se igualou a temperatura do laboratório, portanto a expressão simplifica-se para:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}_c PCI_c + \dot{m}_c C_{p_c} (T_c - T_0) \quad (36)$$

Do mesmo modo o poder calorífico inferior do combustível foi calculado a partir do poder calorífico superior mediante a equação (37).

$$PCI_c = PCS - \Delta H_{Cond.H_2O} \quad (37)$$

Sendo,

$$\Delta H_{Cond.H_2O} = 2443,9 \left(\frac{9H}{100} + \frac{W}{100} \right) = 225H + 25W \quad (38)$$

Onde $\Delta H_{Cond.H_2O}$ é a entalpia de condensação da água, H a porcentagem em massa do hidrogênio no combustível, W a porcentagem de umidade do combustível e 2443,9 o calor latente de condensação da água a em kJ/kg .

Consequentemente com sua definição, a energia ou calor útil ou aproveitado, foi avaliado como:

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_{H_2O} C_{p_{H_2O}} (T_2 - T_1) \quad (39)$$

Sendo que $\dot{m}_{H_2O}$, $C_{p_{H_2O}}$, T_2 e T_1 representam respectivamente a massa, a capacidade calorífica e as temperaturas de entrada e saída da água de resfriamento para cada calorímetro. Levando-se em conta que a fornalha utilizada tem 12 calorímetros, o calor total absorvido pela água de resfriamento foi calculado mediante a equação (40).

$$\dot{Q}_u = C_{P_{H_2O}} \sum_{i=1}^{i=1} \dot{m}_{H_2O-i} (T_i - T_1) \quad (40)$$

O ponto final a ser avaliado no balanço térmico correspondeu as perdas de energia no processo (Q_p). Neste sentido, partindo da ilustração apresentada na figura 35 definiu-se estabelecer, em razão a sua magnitude e disponibilidade de informação para seu cálculo, como as perdas relevantes consideradas dentro do balanço térmico efetuado neste estudo, a perda de energia associada aos gases de combustão na saída da fornalha, à devido à combustão incompleta, o calor perdido por convecção e radiação pela parede exterior da fornalha e a energia perdida com o combustível não queimado.

Assim, a energia perdida com os gases de combustão que saem da fornalha, esteve dada por:

$$\dot{q}_1 = \dot{m}_{gas} C_{p_{gas}} (T_s - T_0) \quad (41)$$

Do mesmo modo, associando a combustão incompleta à presença de CO no gás de saída, as perdas por esta causa foram estimadas como:

$$\dot{q}_2 = \dot{m}_{gas} PCI_{CO} Y_{CO} \quad (42)$$

Sendo que nas equações (41) e (42), $\dot{m}_{gas}$, $C_{p_{gas}}$ e T_s são respectivamente o fluxo mássico do gás de saída, a capacidade calorífica média e a temperatura de saída do gás, entretanto, PCI_{CO} e Y_{CO} são respectivamente o poder calorífico inferior e a fração em massa do CO no mesmo gás.

Dando continuidade ao balanço energético, as perdas de energia devido a troca de calor por radiação e convecção entre a superfície da fornalha e suas vizinhanças foram estimadas pelas equações (43) e (44) respectivamente. Nestas perdas são inclusas, além das perdas pela superfície cilíndrica da fornalha (fig. 14), as relativas à tampa da fornalha (área = 0,161 m²) que suporta o queimador e as associadas com a superfície da câmara de combustão do queimador (área = 0,0187 m²) (fig15a). Essas partes, como analisado nos Capítulos 4 e 5, sofreram um avermelhamento importante por causa do aquecimento durante a operação.

$$\dot{q}_3 = \sigma \varepsilon_f A_f (T_f^4 - T_v^4) \quad (43)$$

Onde σ é a constante de Stefan-Boltzman igual a $5,6704 \times 10^{-8} \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$, ε_f a emissividade da superfície da fornalha igual a 0,074 para o aço inoxidável 304 (ROSE; COOPER, 1977). T_f a temperatura média da superfície exterior da fornalha, T_v a temperatura média da vizinhança (28°C) e A_f a área da superfície exterior da fornalha igual a $5,132 \text{ m}^2$.

Entretanto,

$$\dot{q}_4 = hA_f(T_f - T_v) \quad (44)$$

Sendo h o coeficiente de transferência de calor por convecção para o ar a uma atmosfera de pressão, igual a $5 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para uma velocidade média do ar estimada em 1 m/s .

Da mesma forma, as perdas pelo combustível não queimado (q_5) foram estimadas em função da fração em massa de HCT no gás de combustão e o poder calorífico inferior do combustível, entanto que as perdas não identificadas (q_6) resultaram de descontar a energia aproveitada e as perdas conhecidas da energia disponível.

Por conseguinte as perdas totais de energia foram calculadas como,

$$\dot{Q}_p = \dot{q}_1 + \dot{q}_2 + \dot{q}_3 + \dot{q}_4 \quad (45)$$

E a eficiência térmica total mediante,

$$\eta = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{Q}_d} \times 100 \quad (46)$$

Por outro lado, as capacidades caloríficas utilizadas nos cálculos para os compostos e elementos envolvidos no processo para as condições de trabalho foram os relacionados na tabela 38.

Tabela 38- Capacidade Calorífica dos compostos e elementos envolvidos no processo para as condições de trabalho (1 atm, 60-160°C)

Composto ou elemento	C _p (kJ/kmol.K)	C _p (kJ/kg.°C)
C	10,68	0,890
H ₂	29,18	14,474
H	20,79	20,625
N ₂	29,25	1,045
N	20,83	1,488
S	30,79	0,962
Cl ₂	35,30	0,996
Cl	22,47	0,634
Na	31,54	1,371
CO ₂	41,34	0,940
CO	29,3	1,046
SO ₂	43,52	0,680
ClO	33,23	0,646
O ₂	30,1	0,941
Na ₂ O	104,6	1,687
H ₂ O	76,74	4,263
N ₂ O	42,69	0,997

Fonte: (LEMMON; MCLINDEN; FRIEND, 2011b)

Outro ponto importante é constituído pelos mecanismos de transferência de calor na fornalha. Segundo (GRIFFITHS; BARNARD, 1995) em cada calorímetro da fornalha acontecem os três mecanismos de transferência de calor, isto é, radiação, convecção e condução, mas dentre eles, a radiação apresenta maior contribuição sob altas temperaturas e, portanto faz o mais significativo aporte à energia absorvida ou aproveitada pela água de resfriamento.

Dessa forma, considerando-se a forma cilíndrica e anular dos calorímetros, o calor transferido desde a chama por condução é:

$$\dot{Q}_{condução} = \frac{2\pi L k A_{fint} (T_1 - T_2)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (47)$$

Onde K é a condutividade térmica do aço inox AISI 304 igual a $16,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (ROSE; COOPER, 1977). $A_{f\text{int}}$ é a parcela da área do tubo interno da fornalha que corresponde a cada calorímetro ($0,3143 \text{ m}^2$), T_1 e T_2 são respectivamente as temperaturas da face interna e externa da parede do tubo interior da fornalha, L o comprimento do calorímetro ($0,328 \text{ m}$), r_2 e r_1 são respectivamente o raio exterior e interior da fornalha.

De forma semelhante, o calor trocado entre a chama (ou os gases quentes de combustão) e suas vizinhanças pode ser calculado como:

$$\dot{Q}_{\text{radiação}} = \varepsilon A_{f\text{int}} (T_{\text{chama}}^4 - T_p^4) \quad (48)$$

Onde ε é a emissividade da chama (ou dos gases quentes), T_{chama} a temperatura da chama (ou dos gases quentes) e T_p a temperatura da parede do tubo interior da fornalha. Segundo (ROSE; COOPER, 1977) em câmaras de combustão onde a energia da chama é irradiada para um fluido contido em câmaras de escoamento (água neste caso), a emissão é na maior parte das vezes, controlada por algumas espécies de gás de combustão que absorvem a energia emitida pela chama e a reemite para as vizinhanças (paredes da câmara de combustão). Particularmente o CO_2 e o vapor de água contribuem muito neste processo, também o nitrogênio, mas em menor grau. Assim, frequentemente neste tipo de sistemas, a emissividade utilizada é a resultante dos gases CO_2 e vapor de água. Portanto, a partir dos dados apresentados por (HADVIG, 1970), as emissividades estimadas para os combustíveis avaliados neste trabalho variam entre 0,12 e 0,50. Neste ponto é importante notar que frequentemente, na avaliação das taxas de transferência de calor em sistemas como o utilizado neste estudo, provavelmente uma das maiores dificuldades tem sido a determinação da temperatura nas faces da câmara de combustão, especificamente nesse caso, nas paredes internas e externas do tubo interior da fornalha para cada calorímetro, usualmente devido à falta de equipamentos adequados.

Entretanto, o coeficiente global de transferência de calor para cada célula calorimétrica foi determinado através da equação (49).

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{\text{gas}}} + \frac{r_1}{k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{h_{\text{agua}}}} = \frac{\dot{Q}_u}{A_{f\text{int}} (T_{\text{gas}} - T_{\text{media-agua}})} \quad (49)$$

Sendo U o coeficiente global de transferência de calor e a temperatura da água estimada como a média entre a temperatura de entrada e saída da água.

3.4.10. TEMPO DE RESIDÊNCIA

Para o propósito deste estudo, o tempo de residência (τ) representa o tempo total que uma unidade de gás permanece na câmara de combustão ou fornalha. Partindo da equação na forma integral (51), obtêm-se a expressão da equação (52) utilizada para o cálculo do tempo de residência na fornalha.

$$\tau = \int_0^{L_f} \frac{dl}{v} \quad (50)$$

$$\tau = \frac{L_f}{v} \quad (51)$$

Sendo L_f a somatória do comprimento total de cada calorímetro igual a 3,936 m e v a velocidade linear do gás na fornalha, considerada constante para cada processo, e calculada por continuidade a partir da equação (53). Onde Q é a vazão de gás, A área da secção transversal do tubo de escoamento ou tubo interior da fornalha, $T_{\text{operação}}$ a temperatura de operação na fornalha e $T_{\text{referencia}}$ a temperatura de referencia, igual a 273,15 K.

$$v = \frac{Q}{A} \left(\frac{T_{\text{operação}}}{T_{\text{referencia}}} \right) \quad (52)$$

3.4.11. ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS E QUALIDADE DOS DADOS

Neste ponto é importante ressaltar que todos os equipamentos utilizados nesta pesquisa foram periodicamente e cuidadosamente calibrados, antes das medições realizadas, alguns em triplicata ou mais vezes, conforme os procedimentos recomendados pelos fabricantes ou seguindo métodos padronizados aplicáveis. Desta forma a qualidade e confiabilidade dos dados foi sempre garantida.

Por outro lado, a determinação da incerteza permite estimar o tamanho do erro associado a medições experimentais. A análise da incerteza tem como propósito o uso de certas informações para avaliar a confiabilidade dos resultados obtidos e através disso seu

nível de aplicabilidade, nesse caso, à engenharia.

No âmbito mundial, a Organização Internacional para a Padronização (ISO) estabeleceu uma série de regras gerais para a avaliação e expressão da incerteza de medição a através da Guia para a expressão da incerteza em medições, mais conhecida como GUM (JCGM, 2010). A metodologia adotada neste trabalho para realizar a análise de incertezas experimentais correspondeu em parte a uma versão simplificada baseada no GUM desenvolvida para o Escritório de Eficiência Energética da Índia (em fase de elaboração)² que permite calcular as incertezas e analisar sua propagação para as variáveis calculadas de forma relativamente mais simples através de uma planilha. A outra parte da metodologia foi retirada de (FOX; MCDONALD, 1995) e correspondeu ao procedimento para calcular as incertezas relativas. O detalhamento destes cálculos e seus resultados são apresentados no Apêndice 3.

² Devki Energy Consultancy Pvt. Ltd. Code on Co-generation. A ser editado pelo Bureau of Energy Efficiency of India; 2010.

Desenvolvimento do queimador tipo vórtice para glicerina bruta e outros combustíveis não convencionais

4.1. INTRODUÇÃO

Como dito previamente, evidentemente a glicerina bruta co-produto do processo do biodiesel constitui uma oportunidade potencial de geração de maiores recursos através da produção de energia em qualquer escala. Embora o refino da glicerina bruta seja vista como a opção mais óbvia e aparentemente mais rentável, considerando o grande número de aplicações que podem gerar alto valor, a glicerina bruta contém uma importante quantidade de impurezas que fazem que o custo de fazê-la apta para aplicações industriais seja relativamente alto.

Partindo desse ponto de vista, a alternativa do produtor poderia seria vender sua glicerina bruta sem nenhum tratamento, mas é preciso considerar que a oferta atual de glicerina bruta derivada do biodiesel poderia suprir três ou mais vezes a demanda mundial de glicerina refinada industrial, estimada como em um milhão de toneladas por ano, o que sem dúvida propicia o preço baixo atual.

Desta forma, a possibilidade de utilizar a glicerina bruta como combustível para gerar energia mediante queima direta (ou gaseificação) converte-se em uma opção válida, cujo sucesso depende do desenvolvimento da tecnologia apropriada que garanta um processo em

boas condições, primeiramente ambientais, mas consequentemente também técnicas e econômicas.

Focalizando-se precisamente na combustão direta, é importante esclarecer que algumas das propriedades físicas e químicas da glicerina bruta (especialmente a que vem do sebo bovino), tais como, apresentar estado sólido na temperatura ambiente, alta viscosidade em estado líquido, alto ponto de ignição e elevada energia de ativação, dificultam extremamente o processo de combustão direta, se comparada aos combustíveis convencionais.

Provavelmente a maior dificuldade encontrada neste empreendimento tenha sido a indisponibilidade comercial de queimadores com a capacidade de queimar o tipo de glicerina estudado, circunstância que obrigou o desenvolvimento de um queimador específico para esta aplicação e que também permitisse o trabalho com outros combustíveis convencionais ou não em condições competitivas.

Consequentemente, esta parte do trabalho apresenta as características e o detalhamento do queimador desenvolvido visando atender estas necessidades.

4.2. ANTECEDENTES

No capítulo dois, foi discutido amplamente sobre os trabalhos prévios realizados em relação à combustão da glicerina. Nesta parte será discutida a experiência com as tentativas de combustão da glicerina realizadas em um queimador convencional.

No começo o queimador utilizado foi um modelo SST 03 – D122 – UOP, fabricado por Incoetermic Ltda, do tipo monobloco para óleo e gás. É dotado de um motor WEG de 200 V, trifásico, 2,39 A, 3.430 rpm e 0,55 kW; ventilador do tipo sirocco e bomba de óleo marca Danfoss modelo BFP 21 L 5, com as características técnicas descritas na tabela 23.

Os primeiros testes com o objetivo de avaliar o desempenho do queimador e a bancada toda, foram realizados com óleo diesel (equivalente ao fuel oil No.2). Os resultados destes testes demonstraram que o desempenho do queimador convencional utilizado, aproximava-se de ao observado em outros queimadores semelhantes operando em condições aceitáveis com óleo diesel, exceto pela alta temperatura na saída dos gases de combustão, como mostrado na tabela 39.

Tabela 39- Resultados obtidos (valores médios) para um dos testes de ajuste de bancada com um queimador convencional operando com óleo diesel

Poder calorífico superior (MJ/kg)	45,19
Potencia do queimador (kW)	26,4
Coefficiente de excesso de ar	1,26
NOx (ppm)	54
SO2 (ppm)	35
O2 (% v/v)	3,97
CO2 (% v/v)	15,4
CO (% v/v) ²	238
HCT (ppm)	8,55
Temperatura média de saída dos gases (°C)	481
Temperatura máxima atingida (°C)	1256

Posteriormente, o sistema foi adaptado para o uso de glicerina bruta e loira como combustível para o queimador convencional. Partiu-se de glicerina bruta de sebo bovino, a mesma que foi derretida e aquecida até atingir varias temperaturas (60, 80, 100, 110, 130, 150 e 160°C) obtendo assim diferentes viscosidades. Dessa forma, foram realizados vários ensaios para cada temperatura. A seguir, com um procedimento semelhante, utilizou-se glicerina loira, mas os resultados para os testes realizados com ambos tipos de glicerina foram completamente insatisfatórios e em nenhum caso foi possível produzir a atomização do combustível, e menos ainda, a obtenção de uma chama com este queimador convencional. Os problemas ocorridos nas tentativas de combustão direta da glicerina bruta e loira com a utilização do queimador convencional, durante as experiências realizadas neste trabalho foram resumidos na lista apresentada na tabela 40, mas uma das principais barreiras foi a dificuldade para o controle do processo, particularmente da vazão do ar. Sendo que nas figuras 36 e 37 são mostradas respectivamente a comparação entre uma tentativa de atomização de glicerina bruta no queimador convencional e no queimador tipo vórtice desenvolvido e a massa viscosa de glicerina bruta que causou tamponamento nas tentativas por conduzi-la quente até o queimador.

Tabela 40- Resumo dos problemas apresentados nas tentativas de realizar combustão direta de glicerina bruta e loira em um queimador convencional

Dificuldade para o escoamento da glicerina pela alta viscosidade
Dificuldade para o controle do processo
Superaquecimento de algumas estruturas e partes do queimador
Impossibilidade de atomização do combustível
Travamento e bombeamento difícil pelas características técnicas da bomba do queimador
Impossibilidade de conseguir a ignição do combustível
Ausência de chama
Tamponamento da tubulação muito frequente e de difícil limpeza

(a)

(b)

Figura 36: Tentativa de atomização de glicerina bruta: (a) No queimador convencional utilizado (b) No queimador tipo vórtice desenvolvido

Figura 37: Massa viscosa de glicerina bruta quente saindo.

Visando avaliar possíveis soluções para as dificuldades apresentadas na combustão de glicerina utilizando-se um queimador convencional, inúmeras mudanças e adaptações foram executadas, mas não foi possível conseguir a ignição da glicerina bruta ou loira neste tipo de queimador e nem mesmo com a ignição direta através de uma fonte permanente o objetivo foi alcançado. Portanto, concluiu-se a inviabilidade da realização desse processo em um sistema convencional.

4.3. ASPECTOS TEÓRICOS FUNDAMENTAIS

Segundo (PAGLIUSO, 1984), queimadores de combustível, na sua essência, são dispositivos mecânicos que têm a capacidade de realizar a oxidação de combustíveis que possuam constituintes passíveis de serem oxidados. Da mesma forma para (OLSON, 2007), um queimador é uma máquina de combustão. Sua finalidade é promover uma eficiente combustão do combustível e igualmente conforme (MULLINGER; JENKINS, 2008), a princípio, um queimador é um transdutor, pois transforma uma forma de energia em outra forma de energia. No caso do queimador, ele transforma a energia química do combustível em energia térmica dentro da fornalha com as reações químicas da combustão. A eficácia para que este objetivo seja alcançado é uma medida de seu desempenho. Sendo que, apesar da aparente simplicidade das afirmações acima citadas, o projeto do queimador é um assunto

mais complexo e que ainda hoje não foi completamente compreendido. Mecanicamente falando, existem diversos tipos de queimadores, como vaporizador tipo panela, tipo pistola de baixa pressão, tipo pistola de alta pressão, e vários outros tipos de queimadores rotativos. Uma extensa classificação, descrição e discussão em torno dos diferentes tipos e aplicações dos queimadores é apresentada por (E. BAUKAL; E. SCHWARTZ, 2001), (EL-MAHALLAWY; HABIK, 2002) e (SALVI, 1975). Entretanto, os processos fundamentais nos quais esses diferentes queimadores são baseados são os mesmos e o processo de combustão pode ser analisado nos seguintes passos:

1. O combustível deve ser vaporizado, uma vez que toda a matéria combustível deve ser convertida para vapor ou gás antes que a combustão possa acontecer. Isso geralmente é realizado através da aplicação de calor e/ou de realizar um processo de expansão.
2. O vapor (ou gás) do combustível deve ser misturado com o ar a fim de se obter oxigênio para a combustão.
3. A temperatura da mistura deve ser aumentada acima da temperatura de ignição.
4. Um fornecimento contínuo de ar e de combustível deve ser realizado para que a combustão seja contínua.
5. Os produtos da combustão devem ser removidos da câmara de combustão.

Portanto, o processo de combustão poderia ser formado pelas quatro etapas seguintes:

Mistura $\Rightarrow$ Ignição $\Rightarrow$ Reação química $\Rightarrow$ Dispersão dos produtos

Outro ponto a ser discutido é com relação aos tipos de chama e sua estabilidade. Do ponto de vista da mistura, as chamas podem ser classificadas em dois tipos: chamas de difusão e chamas pré-misturadas. Uma chama de difusão ocorre quando a mistura do combustível com o comburente é realizada simultaneamente com a combustão e a pré-misturada quando a mistura dos fluidos é realizada previamente e a combustão acontece em um meio intimamente misturado. Conforme a sua velocidade ou regime de fluxo, estas chamas podem ser laminares ou turbulentas. Segundo (SALVI, 1975), uma chama laminar é produzida quando os fenômenos de mistura e transporte ocorrem através de processos moleculares com os estratos do fluido em movimento paralelo e distribuição parabólica da velocidade, e turbulenta quando aparecem no fluxo do gás, vórtices de tipo macroscópico e o número de Reynolds é maior de 2500. Nestas condições o gás sai do queimador com um som

característico, a chama é mais curta e adota o aspecto de um remoinho.

Na prática as chamas desenvolvem-se entre estas duas classificações, mas em geral as turbulentas são mais curtas, azuladas, barulhentas e a reação é virtualmente mais completa, enquanto que as chamas laminares são longas, silenciosas, amareladas e as reações são geralmente incompletas, com algumas exceções como a pré-misturada para gases.

A estabilidade da chama depende do suporte que ela recebe para permanecer acesa após da ignição, sendo que ela só vai continuar produzindo-se se receber calor suficiente da reação. Segundo (MULLINGER; JENKINS, 2008), embora exista uma série de métodos para que isso ocorra, apenas dois desses métodos têm significado pratico. Estes são denominados re-radiação e recirculação.

A re-radiação foi o principal mecanismo utilizado para estabilizar a chama em fornalhas de locomotivas a vapor e fornos de fundição de núcleo aberto. Exceto por alguns queimadores relativamente primitivos, a re-radiação raramente é usada como o principal meio de estabilização de chama. Atualmente, os métodos mais efetivos baseados na recirculação são os mais utilizados.

O fluxo de recirculação ocorre quando parte dos gases em volta da chama são forçados ao se moverem em direção oposta ao movimento dominante do jato da chama. Uma chama de recirculação transporta produtos de combustão quentes de volta para o bico ou próximo dele. Os produtos quentes elevam a temperatura do combustível que se inflama aumentando a chama. A recirculação do fluxo dominante, em geral pode ser categorizada como "interna", quando localizada ao longo do eixo do bico do queimador, ou "externa", do lado de fora da chama. Para aplicações que precisam de grande estabilidade, geralmente são desenhados queimadores do tipo vórtice (Swirl burner) ou do tipo "bluff body". Apesar desses últimos serem bastante adequados para gás, eles podem ocasionar problemas com os óleos derivados do petróleo e carvão, porque normalmente geram depósitos de partículas queimadas que são atraídos de volta para a superfície dos defletores, e que muitas vezes comprometem a aerodinâmica do queimador. Conforme (CHEN, 1989), os sistemas tipo vórtice aumentam por um fator de cinco ou mais vezes a estabilidade da chama comparado a uma chama a jato simples. Semelhantemente, (CHANDER; RAY, 2005) sinala que a turbulência tem a capacidade de mudar e melhorar as características do processo de transferência de calor, a estrutura e estabilidade da chama. Deste modo, seria vantajoso o uso dos queimadores tipo

vórtice para a aplicação estudada neste trabalho. Neste tipo de queimador, a presença ou ausência de uma zona de recirculação é controlada pela intensidade do vórtice. Aumentando a intensidade do vórtice, a taxa de mistura ar-combustível também é aumentada (MULLINGER; JENKINS, 2008).

A intensidade do vórtice ou remoinho é caracterizada por um número adimensional conhecido como número de vórtice (ou swirl number) denotado por S (CLAYPOLE; SYRED, 1981) definem S como na equação (54).

$$S = \frac{G}{r_e x G_x} \quad (53)$$

Onde G é o fluxo do momento angular (tangencial), G_x o fluxo do momento axial e r_e o raio da saída

De acordo com (CHERVINSKY; TIMNAT, 1967) e (SALVI, 1975) para um queimador do tipo vórtice ou ciclônico, utilizando-se um sistema de coordenadas cilíndricas e denotando por x a coordenada axial, r a radial e θ a azimutal o fluxo de uma chama turbulenta do tipo vórtice está determinada pelas equações (57) a (58).

$$\frac{\delta}{\delta x}(\rho r v) + \frac{\delta}{\delta r}(\rho r u) = 0 \quad (54)$$

$$\frac{\delta}{\delta x}(\rho r v^2) + \frac{\delta}{\delta r}(\rho r v u) = -r \frac{\delta p}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta r}(\rho \varepsilon r \frac{\delta v}{\delta r}) \quad (55)$$

$$\rho r w^2 = r^2 \frac{\delta p}{\delta r} \quad (56)$$

$$\frac{\delta}{\delta x}(\rho r^2 v w) + \frac{\delta}{\delta r}(\rho r^2 u w) = r^2 \frac{\delta}{\delta r} \left[\frac{\delta p}{r} \frac{\delta}{\delta r}(r w) \right] \quad (57)$$

Sendo ρ a densidade, v o componente axial do vetor velocidade, w o componente tangencial, u o componente radial e ε a viscosidade na situação avaliada. Para uma chama turbulenta que emerge do repouso, as condições de contorno são:

$$v = w = \frac{\delta v}{\delta r} = \frac{\delta w}{\delta r} = 0$$

Para $r = 0$, $u = w = 0$, para $r = \infty$,

Integrando as equações (56), (57) e (58) para valores de r de zero a infinito, e substituindo as expressões integrais, pela pressão (equação (57)) na equação (56) como observado em (SALVI, 1975), obtém-se:

$$G_x = 2\pi \int_0^\infty \rho r \left(v^2 - \frac{w^2}{2} \right) dr = \text{constante} \quad (58)$$

$$G = 2\pi \int_0^\infty \rho r^2 v w dr = \text{constante} \quad (59)$$

Embora S seja relativamente fácil de se definir, a sua medição é comumente difícil, havendo necessidade da utilização de equipamentos e procedimentos especiais, indisponíveis neste caso. Dessa forma, (CLAYPOLE; SYRED, 1981) afirmaram que considerando-se uma mistura perfeita e conservação do momentum ($v_o r_o = v_e r_e$) o número de vórtice S pode ser definido em termos da geometria do queimador como na equação (61).

$$S_g = \frac{r_o \pi r_e}{A_t} \left[\frac{F_t}{F_a} \right]^2 \quad (60)$$

Onde S_g é o numero de vórtice geométrico, r_o o raio da entrada tangencial de ar desde o centro do queimador, A_t a área da entrada tangencial do ar, F_t o fluxo tangencial e F_a o fluxo total. Devido as perdas no sistema, o número de vórtice geométrico (S_g) é sempre maior do que o real (MULLINGER; JENKINS, 2008).

Para o queimador desenvolvido no presente trabalho, o numero de vórtice geométrico (S_g) é constante e igual a 3,34 devido a que o fluxo tangencial é igual ao fluxo total. Este numero garante um nível de turbulência apropriado, porquanto um numero de vórtice de zero equivale a um queimador convencional sem vórtice algum, e um S superior a 1,1 representa uma chama com um vórtice de alta intensidade e turbulência comprovada, como deduzido a partir da informação reportada por (HUANG; YANG, 2005).

Uma interessante, útil e documentada análise sobre a combustão em condições de fluxo

tipo vórtice é apresentado por (SYRED; BEER, 1974). Do mesmo modo, (FEIKEMA; CHEN; DRISCOLL, 1990a, 1990b; SYRED; BEER, 1974; TANGIRALA; CHEN; DRISCOLL, 1987; TANGIRALA; DRISCOLL, 1988; V.TANGIRALA, 1987) discutem importantes aspectos relacionados com o papel do vórtice na estabilidade da chama, caracterização das chamas produzidas por queimadores tipo vórtice e também sobre a forma de melhorar o limite de extinção da chama utilizando o fluxo tipo vórtice.

4.4. PROTÓTIPO

A experiência dos primeiros testes realizados com óleo diesel e as tentativas feitas com glicerina bruta e loira no queimador convencional, além da informação coletada, entre ela a apresentada por (CHEN et al., 1990), permitiu estabelecer um mínimo de critérios, requisitos básicos e necessidades prévias a ser consideradas no desenho do queimador. Além disso, também a necessidade de aprofundar mais os estudos para o conhecimento das propriedades e características físico-químicas da glicerina bruta e loira. Consequentemente também foram realizados estudos paralelos de maior alcance, visando esclarecer algumas dúvidas que surgiram durante os experimentos em relação ao processo físico-químico acontecido. Os estudos adicionais realizados foram os seguintes:

1. Estudo reológico da glicerina bruta e loira
2. Estudo da decomposição térmica da glicerina bruta, loira e do glicerol puro, incluindo a avaliação da energia de ativação.
3. Avaliação comparativa do poder calorífico da glicerina bruta, loira, do óleo diesel e outros combustíveis.

Os resultados destes estudos, que foram utilizados para o desenho, construção e teste do queimador detalhado nesta seção, são apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

Desta forma, esclareceu-se que o sistema a ser desenvolvido deveria cumprir os seguintes requisitos:

1. Ser capaz de operar com alta viscosidade
2. Garantir uma boa atomização do combustível
3. Fazer ignição de forma simples, embora pelo observado se trate de um combustível com alta temperatura de ignição.
4. Fornecer combustível e ar de forma contínua e suficiente
5. Garantir uma combustão eficiente e ser capaz de gerar e manter uma chama estável
6. Ter a possibilidade de ser construído totalmente com materiais e mão de obra disponíveis no local.
7. Construção, operação e manutenção de complexidade e custo razoável.
8. Gerar baixos níveis de emissão de poluentes
9. Permitir um controle apropriado do processo.

Considerando-se os aspetos citados anteriormente, com ajuda de um técnico especializado do NETeF, optou-se pela construção do protótipo de queimador tipo vórtice apresentado na figura 38. Sendo que esse queimador foi construído com as características iniciais anotadas na tabela 41 e complementado com a bomba e o sistema de alimentação de combustível descritos no item 3.3.3 e na tabela 25. Destaca-se neste desenho uma configuração que permite além do efeito vórtice, gerar zonas de recirculação externa que visam acrescentar o tempo de residência, proporcionar maior estabilidade à chama e diminuir a emissão de poluentes.

(a)

(b)

Figura 38: Protótipo inicial do queimador tipo vórtice desenvolvido: (a) fotografia do queimador em operação, (b) Padrão de recirculação interna assumido

Tabela 41- Características iniciais do protótipo do queimador desenvolvido

Peso	9.3 kg
Ignição	Elétrica
Material de construção	Aço inox AISI 304 e alumínio
Sistema de segurança	Auto-desligado por detecção ótica de chama
Sistema de aquecimento de glicerina	Resistência elétrica em espiral
Entrada de ar	Uma tangencial, uma axial
Bico atomizador	Danfoss para óleo combustível
Entrada de combustível principal	Axial
Combustível auxiliar	Gás liquefeito de petróleo (GLP)

4.5. TESTES

Os primeiros testes foram realizados dentro do laboratório de combustão, mas por praticidade e segurança estes tiveram continuidade do lado de fora em uma área adjacente.

O desempenho inicial do queimador foi avaliado nos aspectos mecânico, elétrico, de segurança e operacional.

4.5.1. TESTE MECÂNICO

Realizado ao frio (figura 39). Avaliou-se o funcionamento hidráulico e a capacidade do queimador e seus componentes para trabalhar de forma contínua com o ar do compressor do laboratório e paralelamente foram conferidos os sistemas de medição de vazão de ar. Este teste permitiu detectar a necessidade de mudança nos materiais e equipamentos auxiliares, especificamente os relacionados à capacidade do compressor fornecedor de ar e alguns tipos de dutos, conexões hidráulicas e válvulas de regulação.

4.5.2. TESTE ELÉTRICO

Teve como objetivo avaliar os sistemas de ignição e aquecimento interno de combustível, conexões elétricas, ligado e desligado da bomba e do aquecimento primário (derretimento) do combustível. Os resultados deste teste foram totalmente satisfatórios.

Figura 39: Ajuste hidráulico no queimador

4.5.3. TESTE DE SEGURANÇA

Avaliou-se o desempenho do isolamento elétrico, a detecção ótica da chama e a suspensão automática do fornecimento de combustível, no caso de ausência de chama, visando garantir condições de trabalho seguras. A seguir foi necessário reforçar o sistema de isolamento elétrico do queimador.

4.5.4. TESTE OPERACIONAL

Esse teste demorou mais tempo que os anteriores e também foi o de maior relevância com relação ao objetivo a ser alcançado. O aparelho foi testado sequencialmente em 43 testes realizados durante aproximadamente 8 meses utilizando glicerina bruta derivada de sebo bovino, glicerina loira derivada de óleo de soja, sebo bovino, GLP e óleo diesel em combustão livre e com o queimador acoplado à fornalha. Os parâmetros e aspectos avaliados para todos os combustíveis, com exceção do gás, foram:

1. Ignição do combustível
2. Atomização do combustível
3. Características da chama

4. Estabilidade da chama
5. Regulagem da chama
6. Regulagem e medição do ar
7. Regulagem da bomba
8. Taxa de consumo de combustível
9. Temperatura de aquecimento primário do combustível
10. Temperatura da chama
11. Temperatura da câmara de combustão
12. Vazão operacional e crítica de ar
13. Pressão operacional e crítica do combustível
14. Produção de ruídos e avaliação qualitativa de perdas de energia
15. Limpeza e manutenção
16. Desempenho e durabilidade do bico atomizador

Para o gás não foi necessário avaliar atomização e desempenho da bomba de combustível.

Todos os resultados foram satisfatórios e revelaram também algumas oportunidades de melhoria, entre elas, a necessidade de atuar sobre as engrenagens da bomba para diminuir o superaquecimento gerado pelo atrito causado pela passagem da glicerina bruta e loira quentes, além do seu já especificado conteúdo de cinzas e sais. Do mesmo modo a necessidade de substituir a resistência de aquecimento interno do queimador, inicialmente de arame em

espiral, por outro tipo cartucho blindado para evitar a corrosão extrema causada pela glicerina loira.

Finalmente, como ilustrado na figura 40, o queimador produziu chamas estáveis com todos os combustíveis testados, sendo que a de menor estabilidade e de maior dificuldade foi a da glicerina loira, aparentemente pelo menor poder calorífico e maior teor de água e sais.

(a)

**DESENVOLVIMENTO DO QUEIMADOR TIPO VÓRTICE PARA GLICERINA BRUTA
E OUTROS COMBUSTÍVEIS NÃO CONVENCIONAIS**

(b)

Figura 40: Protótipo final do queimador: a - Chama produzida pelo queimador em combustão livre com glicerina bruta; b - Esquema do desenho geral

**DESENVOLVIMENTO DO QUEIMADOR TIPO VÓRTICE PARA GLICERINA BRUTA
E OUTROS COMBUSTÍVEIS NÃO CONVENCIONAIS**

Visando otimizar a estabilidade da chama e melhorar o alinhamento da mesma, decidiu-se instalar na saída do queimador um bocal ou extensão reta como mostrado na figura 41. Ao princípio este aditamento, aparentemente, funcionou bem, proporcionando melhor alinhamento da chama especialmente naquelas menos estáveis, mas posteriormente, quando o sistema foi acoplado à fornalha e foram realizados testes utilizando-se ou não, esse aditamento, descobriu-se que as emissões dos poluentes medidos, praticamente dobravam sua magnitude quando o queimador operava com este aparelho adicional. As observações realizadas sobre o assunto mostraram que este elemento diminuía o efeito vórtice e mudava a geometria e, portanto a aerodinâmica do queimador, além de cancelar as zonas de recirculação (fig. 38). Circunstância que afetou o desempenho do equipamento, além de aumentar a possibilidade de escoamento de combustível nas paredes do queimador ao diminuir o espaço para o desenvolvimento do cone de atomização. Com base nestas observações este elemento adicional foi descartado.

Figura 41: Ensaio de acoplamento do queimador com extensão reta adicional (a) extensão metálica, (b) extensão de material refratário tipo “tijolo”

Outro ponto observado, quando foi colocada a extensão reta adicional no queimador, foram os depósitos deixados pela combustão da glicerina, especialmente a loira, aparentemente formados por sais de sódio e fósforo dada a composição química destas glicerinas.

Na tabela 42 está apresentado um resumo com outras observações, características e/ou resultados relevantes do teste operacional. Da mesma forma, na tabela 43 são listados os resultados para as emissões dos combustíveis nos testes preliminares realizados com o

queimador acoplado na fornalha.

Finalmente, com base na informação coletada durante os testes realizados, definiu-se uma sequência geral de passos para operar o sistema completo, apresentada no Apêndice 1.

Tabela 42- Alguns resultados e observações relevantes do teste operacional do protótipo final do queimador desenvolvido

Resultado, observação ou característica	Combustível				
	GLP	Diesel	Sebo bovino	glicerina bruta	glicerina loira
Comprimento observado da chama fora do queimador	0,3 m	Até 0,7 m	Até 0,7 m	Até 0,7 m	0,3 m
Estabilidade da chama	Muito boa	Muito boa	Muito Boa	Muito Boa	Aceitável
Faixa diferencial de pressão de trabalho do ar	-	2-4,5 bar	3-8 bar	4-12 bar	4-12 bar
Faixa de altura de ar de trabalho	20 – 60 mm	400-750 mm	400 – 650 mm	300-650 mm	300-650 mm
Atomização	-	Excelente	Muito boa	Muito boa	Muito Boa
Faixa de temperatura de trabalho do combustível	Ambiente	Ambiente - 130°C	50 – 80°C	80 – 130°C	60 – 90°C
Desgaste do bico	-	Leve	Leve	Moderado	Alto
Cor da chama	Azul	Laranja avermelhado	Amarelo laranja	Amarelo intenso	Amarelo intenso
Ruídos	Alto	Moderado	Moderado	Moderado	Moderado
Faixa de consumo de combustível ¹	-	2 – 7,5 kg/h	3 – 7 kg/h	4 – 9 kg/h	4 – 9 kg/h

⁽¹⁾ Para o bico utilizado

Tabela 43- Emissões preliminares com o protótipo final do queimador desenvolvido acoplado na fornalha
(valores médios)

Parâmetros	Sebo bovino	Diesel	glicerina bruta	glicerina loira
O ₂ (% v/v)	4,169	4,335	4,408	3,89
CO ₂ (% v/v)	10,274	10,992	11,301	11,643
CO (ppm)	103	149	83	111
HCT (ppm)	18	59	29	41
SO ₂ (ppm)	0	77	32	18

Resultados, análise e discussão

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Como mencionado previamente, a glicerina bruta utilizada é derivada do sebo bovino. Originalmente tem estado sólido, cor marrom escura quase preta, odor forte e penetrante, consistência similar ao sebo bovino sólido, porém mais forte. A glicerina loira estudada é derivada do óleo de soja e diferente da bruta, é um líquido viscoso, na cor amarela semelhante à cerveja e praticamente sem odor. Os resultados da caracterização físico-química destes materiais são apresentados na tabela 44.

Conforme os resultados apresentados na tabela 44 é possível afirmar que os dois tipos de glicerina estudados tem potencial corrosivo, abrasivo e eletricamente condutivo, sendo bem maior o da glicerina loira devido a sua elevada concentração de cloreto de sódio, oxigênio e outros sais. Sendo que esta concentração é considerada negativa no ponto de vista prático do processo de combustão. Porém, o alto teor de MONG da glicerina bruta revela a causa do seu estado sólido original, quando exposta à temperatura ambiente, uma vez que, esta matéria é composta principalmente por sabões (ésteres) e restos de ácidos carboxílicos, sendo o estearato de magnésio um dos mais importantes componentes.

Tabela 44- Resultados da análise físico-químico das glicerinas bruta e loira utilizadas

Propriedade	Unidade	Glicerina bruta	Glicerina Loira
Glicerol	% massa	48,5	80
MONG ¹	% massa	46	3
Água	% massa	1,5	7,0
Cinzas	% massa	4,0	10
Carbono	% massa	50,29	30,48
Hidrogênio	% massa	9,66	7,65
Nitrogênio	% massa	2,60	1,96
Oxigênio ²	% massa	37,21	49,91
Enxofre	% massa	0,24	-
Metanol	% massa	7,6	0,20
Cloreto de Prata	mg/kg	115	-
Cloreto de Sódio	% massa	0,019	10
Sulfato	mg/kg	7200	-
Fósforo	mg/kg	395	-
Citrato	mg/kg	11	-
Acidez	mg KOH/g	0,86	-
pH	Unidades	7,9	-
Densidade (20°C)	kg/m ³	1061	1290

1- Matéria Orgânica Não-Glicerol (MONG), representa por convenção a diferença obtida ao subtrair de 100 a soma do teor de glicerol, água e cinzas expressados em porcentagem (IUPAC, 1980).

2- Calculado por diferença.

A figura 42 mostra os depósitos deixados pela combustão de glicerina loira sobre a superfície de um dispositivo adicional colocado no queimador que foi desenvolvido durante um dos testes preliminares realizados. Assim, a figura 43 ilustra um teste de condutividade elétrica feito com uma lâmpada comum sob um copo cheio de uma amostra da glicerina loira utilizada. Conforme a figura, observa-se que a lâmpada ficou acesa permanentemente e com uma intensidade de iluminação presumivelmente igual à registrada durante sua operação normal, mesmo devendo passar a corrente elétrica através da glicerina loira, o que comprova inequivocamente que a glicerina loira tem alta condutividade elétrica. Não entanto, quando realizado o mesmo teste com glicerina bruta, a lâmpada nunca iluminou-se

Por outro lado, um exame físico realizado sob os depósitos deixados pela glicerina

loira depois da combustão, mostrou que os mesmos eram compostos por sais completamente heterogêneos, de consistência sólida granular com tamanho de partícula entre o do sal de cozinha refinado e o dos grânulos de açúcar comum semi-refinado.

Figura 42: Depósitos de sais deixados pela combustão de glicerina loira sobre a superfície de uma extensão metálica adicional acoplada na saída do queimador

Figura 43: Teste ilustrativo da condutividade elétrica realizado para a glicerina loira

Também foi observado a existência de várias cores no mesmo depósito, particularmente, grânulos da cor amarelo verdoso, azulado, verde, marrom e transparente. Além disso, não foi possível identificar claramente outra característica por esta via. O exame anterior evidencia que estes resíduos eram formados por vários compostos diferentes, provavelmente, sais, cinzas e óxidos estáveis dos elementos presentes na glicerina. Conforme a análise físico-química os compostos mais prováveis de serem encontrados neste depósito seriam, sais e óxidos de sódio, entre eles possivelmente:

- Cloreto de sódio
- Cloreto de prata
- Sulfato de sódio
- Sulfato de prata
- Fosfato de sódio
- Fosfato de prata
- Citrato de sódio
- Citrato de prata
- Óxido de sódio
- Óxido de prata

Mas, considerando a abundância relativa dos componentes associados à formação destes sais, é mais provável encontrar nesse depósito, uma mistura de fosfato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio, cloreto de prata e óxido de sódio.

Assim como aconteceu com os sais e óxidos, certamente também deve ter ocorrido a formação de ácidos e outros compostos não identificados. Em relação à presença destes sais na glicerina loira, a necessidade da troca do bico atomizador antes do tempo previsto, apenas após três testes de combustão com glicerina loira, revela que uma combinação entre abrasividade e corrosividade gerou o aumento prematuro do tamanho do orifício de saída do bico atomizador, sendo que a corrosividade provavelmente ocorreu devido a formação de ácido clorídrico e/ou ácido sulfúrico. É importante ressaltar que este último fato não aconteceu no caso da glicerina bruta.

(STRIÜGAS *et al.*, 2008), reportou ter identificado a presença de fosfato de sódio dodecahidratado ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) mediante Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) para uma amostra de “glicerina técnica” (80% de glicerol), equivalente aproximadamente à glicerina loira utilizada neste trabalho.

5.2. PODER CALORÍFICO

O teor de metanol observado na glicerina bruta sem dúvida contribuiu no poder calorífico final deste material. Porém, a loira que têm pouco álcool e uma importante quantidade de água mostrou um poder calorífico moderado com respeito a outros combustíveis, fato que poderia limitar sua combustão. A figura 44 compara o poder calorífico superior (PCS) da glicerina bruta e loira utilizadas nesta pesquisa com o do glicerol USP (99,9% puro), óleo diesel, sebo bovino, metanol, etanol e gasolina livre de etanol.

Observa-se com relevância, que o PCS da glicerina bruta é comparável a do etanol e superior a do metanol, mais uma razão para que este material seja interessante no ponto de vista do aproveitamento energético.

Figura 44: Poder calorífico superior da glicerina bruta e loira comparado com outros combustíveis

5.3. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE

As curvas termogravimétricas (TG / DTG) para uma taxa de aumento da temperatura de 15°C/min, são apresentadas nas figura 45 a 47 para a glicerina bruta, a glicerina loira e o

glicerol (USP 99,9%) respectivamente.

Para a glicerina bruta (fig. 45) observa-se nas curvas de perda de massa, quatro eventos claramente diferenciados no processo de decomposição.

Figura 45: TG e DTG para a glicerina bruta utilizada

A primeira perda de massa para a glicerina bruta (evento 1) foi de 14,2%, tendo início sob a temperatura de 31°C e finalizada em 110°C. Considerando-se a composição química desta glicerina (tab. 44), esta perda foi consequência da remoção do conteúdo de água, metanol e, provavelmente, algumas outras substâncias também voláteis associadas ao processo de fabricação de biodiesel, tais como, resíduos de alguns tipos de catalisadores, sebo ou ácidos graxos. Então é necessário mencionar que esta perda correspondeu aos materiais mais voláteis, e a volatilidade têm um efeito importante na vaporização do combustível que afeta a mistura ar-combustível e consequentemente a combustão.

A perda de massa mais importante ocorreu no segundo evento do processo de decomposição da glicerina bruta, sob a temperatura de 125°C a 345 °C e correspondeu aproximadamente a 67,6% da massa inicial. Esta extensa perda de massa pode ser explicada pela decomposição de todo o glicerol e de parte da MONG.

A transformação do conteúdo de glicerol da glicerina bruta gerou uma parte das substâncias responsáveis pela perda de massa no terceiro evento. Esta perda correspondeu a um valor 8,2% e aconteceu sob temperatura de 375°C a 525°C, provavelmente devido à decomposição parcial de alguns sais hidratados como cloreto, fosfato ou sulfato de sódio principalmente, presentes antes ou formados durante a decomposição da glicerina bruta.

O evento final reportou a perda mais baixa e lenta de massa, 3,1% a partir de 551°C e até 944°C. Esta última perda de massa pode ter ocorrido devido a decomposição térmica ou oxidação do coque produzido a partir da decomposição do glicerol e alguns ésteres presentes, como resíduos de biodiesel na MONG. Finalmente, o resíduo da decomposição da glicerina bruta, é bastante provável que tenha sido composto por cinzas, contendo pequenas quantidades de elementos estáveis presentes na glicerina, como sódio e prata na forma de cloretos, entre outros.

Entretanto, a curva da perda de massa para a decomposição térmica da glicerina loira mostra um comportamento semelhante ao glicerol USP (99,9% puro), porém em três eventos, sendo a primeira e a última com magnitude significativamente menor que a segunda. O primeiro evento teve uma perda de 10,2% (31°C a 122°C), correspondeu à remoção principalmente da água e outras substâncias voláteis, já que a glicerina loira é praticamente sem álcool e com quase cinco vezes mais água que a bruta. O segundo evento, com perda de 80,4% (166°C a 253°C), com certeza devido à decomposição de todo o glicerol e da MONG contidos nesta glicerina. O último evento, provavelmente correspondeu à decomposição parcial de sais hidratados e oxidação do coque formado pela decomposição do glicerol e outros possíveis componentes presentes também em maior quantidade nesta glicerina que na bruta. Este evento foi desenvolvido sob temperaturas de 763°C a 934°C, reportando uma perda de 8,9%.

Figura 46: TG e DTG para a glicerina loira utilizada

Com relação à análise da decomposição do glicerol USP (99,9% puro), a curva da perda de massa desse material mostra que o processo foi totalmente desenvolvido em uma etapa, significando 98,3% da sua perda de massa. Esta perda aconteceu em uma faixa de temperatura de 125°C a 255°C, deixando um resíduo final estimado em 1% da massa inicial após o aquecimento completo.

As tabelas 45, 46 e 47, apresentam um resumo das características do processo de decomposição térmica destes três materiais, incluindo a perda de massa, a temperatura inicial, máxima e final das perdas registradas.

Figura 47: TG e DTG para glicerol USP (99,9% puro)

Entretanto, é conhecido que a aplicação do modelo de Arrhenius permite calcular a energia de ativação a partir dos dados termogravimétricos, assim (KOCH et al., 2010) reportaram valores entre 57,8 kJ/mol e 82,78 kJ/mol com média de 65.37 ± 13.17 kJ/mol para a energia de ativação de uma amostra da mesma glicerina bruta utilizada neste trabalho. Porém, (DOU et al., 2009) encontraram valores entre 30,23 kJ/mol e 286,1 kJ/mol dependendo da etapa de decomposição, com média aritmética de 115,03 kJ/mol e ponderada de 49,73 kJ/mol para uma amostra de glicerina bruta derivada de biodiesel de óleo vegetal, contendo 70%-90% de glicerol.

Tabela 45- Resumo dos resultados para o TGA/DTG da glicerina bruta

Evento	Parâmetros	Resultados	Provavelmente devido a:
1	Perda de massa	14,2%	Remoção do conteúdo de água, metanol e, provavelmente, algumas outras substâncias também voláteis associadas com o processo de fabricação de biodiesel, tais como resíduos de alguns tipos de catalisadores, sebo ou ácidos graxos.
	Temperatura inicial da perda de massa	24°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	101°C	
	Temperatura da perda final de massa	110°C	
2	Perda de massa	67,6%	Decomposição térmica de todo o conteúdo de glicerol e parte da MONG
	Temperatura inicial da perda de massa	125°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	213°C	
	Temperatura da perda final de massa	345°C	
3	Perda de massa	8,2%	Decomposição parcial de alguns sais hidratados como cloreto, fosfato ou sulfato de sódio principalmente, presentes antes ou formadas durante a decomposição da glicerina bruta.
	Temperatura inicial da perda de massa	375°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	493°C	
	Temperatura da perda final de massa	525°C	
4	Perda de massa	3,1%	Decomposição térmica ou oxidação do coque produzido a partir da degradação térmica do glicerol e alguns ésteres presentes, como resíduos de biodiesel.
	Temperatura inicial da perda de massa	551°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	775°C	
	Temperatura da perda final de massa	944°C.	

Tabela 46- Resumo dos resultados para o TGA/DTG do glicerol USP (99,9% puro)

Evento	Parâmetros	Resultados	Provavelmente devido a:
1	Perda de massa	98,3%	Decomposição térmica de todo o conteúdo de glicerol
	Temperatura inicial da perda de massa	125°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	230°C	
	Temperatura da perda final de massa	255°C	

Tabela 47- Resumo dos resultados para o TGA/DTG da glicerina loira

Evento	Parâmetros	Resultados	Provavelmente devido a:
1	Perda de massa	10,23%	Remoção do conteúdo de água e provavelmente algumas outras substâncias também voláteis associadas com o processo de fabricação de biodiesel.
	Temperatura inicial da perda de massa	31°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	94°C	
	Temperatura da perda final de massa	122°C	
2	Perda de massa	80,4%	Decomposição térmica de todo o conteúdo de glicerol e da MONG presente
	Temperatura inicial da perda de massa	166°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	251°C	
	Temperatura da perda final de massa	254°C	
3	Perda de massa	8,9%	Decomposição parcial de alguns sais hidratados como cloreto, fosfato ou sulfato de sódio principalmente, presentes antes ou formadas durante a decomposição da glicerina bruta e oxidação do coque
	Temperatura inicial da perda de massa	763°C	
	Temperatura da perda de massa máxima	915°C	
	Temperatura da perda final de massa	934°C	

5.4. COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A figura 48, apresenta a curva de variação da viscosidade média das glicerinas bruta e loira utilizadas, enquanto a figura 49 apresenta a curva para o óleo diesel. Conforme os resultados obtidos, observa-se que a temperatura de preaquecimento da glicerina bruta deve ser superior a 90°C, para garantir uma viscosidade inferior a 30 mPa.s ou cP, ponto a partir do qual os equipamentos como o bico atomizador do queimador e a bomba ficam dentro das suas

respectivas faixas de trabalho. Além do anterior nota-se, por exemplo, que para 70°C a viscosidade da glicerina bruta é aproximadamente 22 vezes superior a da loira e 528 vezes a do óleo diesel.

Figura 48: Variação da viscosidade dinâmica para a glicerina, (a) bruta; (b) loira

Figura 49: Variação da viscosidade dinâmica para o óleo diesel

Um ponto interessante em relação ao comportamento reológico, é que ele permite calcular a energia de ativação aparente a partir dos dados de viscosidade encontrados, aplicando-se o modelo de Arrhenius (SARAVACOS, 1970). Desse modo, segundo (CHUN; YOO, 2004; KAYA; BELIBAGLI, 2002) a equação de Arrhenius para a viscosidade está dada pela equação (62), a qual é geralmente aplicada em sólidos.

$$\mu = \mu_0 e^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (61)$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica, R a constante universal dos gases, T a temperatura e μ_0 o fator pré-exponencial.

A forma linear da equação (62) é:

$$\ln \mu = \ln \mu_0 + \frac{Ea}{RT} \quad (62)$$

Desta forma, através do desenho de um gráfico de $\ln \mu$ vs $1/T$, é possível se obter a energia de ativação e o fator pré-exponencial. A tabela 48 apresenta a energia de ativação para os dados das curvas das figuras 48 e 49.

Tabela 48- Energia de Ativação a partir da viscosidade

Combustível	Energia de Ativação (kJ/mol)
glicerina bruta	191,784
glicerina loira	48,024
Óleo diesel	16,632

Observa-se que a energia de ativação obtida a partir de dados reológicos é aparente, e não tem o mesmo significado físico que aquela obtida a partir da termogravimetria. Consequentemente, elas tem magnitudes significativamente diferentes. Neste trabalho concluiu-se que a energia de ativação calculada a partir dos dados reológicos (ou energia de ativação reológica) é a mínima energia que deve ser aportada (em termos de aumento de temperatura) para que o material comece a fluir. Aquela calculada a partir dos dados termogravimétricos, representa a energia mínima necessária para iniciar à reação de decomposição térmica.

Certamente, a maior energia de ativação da glicerina bruta comparada com a glicerina loira e o óleo diesel, significa que a viscosidade da glicerina bruta é mais afetada pela temperatura. Além disso, precisa maior energia que o óleo diesel e a glicerina loira para se decompor termicamente. Em outras palavras, sua combustão e estabilização de chama

deveram serem processos mais complexos.

A necessidade de um tempo de espera para o avermelhamento da câmara do queimador antes do início da atomização e ignição da glicerina bruta, para a obtenção, manutenção e estabilização da chama, é uma prova de que este combustível precisa maior energia para sua combustão. Certamente, este fato foi observado nos testes realizados, portanto o preaquecimento da câmara do queimador até avermelhamento, foi adotado como procedimento padrão. Uma explicação provável dessa hipótese está explicitada na figura 50.

Figura 50: Efeito do preaquecimento (avermelhamento) da câmara do queimador na combustão de glicerina bruta

Na figura 50, ilustra-se como o preaquecimento (ou avermelhamento) da câmara do queimador atua para a ignição de forma similar a um catalisador, reduzindo a energia que a faísca ou fonte de ignição deve fornecer para que o processo aconteça. Isto seria igual a dizer que o preaquecimento da câmara fornece uma parte importante da energia que a glicerina bruta precisa para entrar em combustão de forma estável. Durante os testes realizados com glicerina, observou-se que a simples faísca não produzia a ignição, mesmo quando usada uma fonte permanente como uma vela ou isqueiro, com boa atomização do combustível. Com relação a esta análise é importante ressaltar, que a utilização do avermelhamento da câmara do queimador para favorecer a combustão da glicerina tem custo alto considerando-se o ponto de vista energético. Porquanto, a forma como esta operação foi executada impediu que a energia desse avermelhamento fosse recuperada, acrescentando as perdas energéticas do sistema. Portanto, constatou-se a necessidade de ações futuras no sentido de minimizar a perda de energia, sendo uma delas, o isolamento térmico do queimador.

5.5. CARACTERIZAÇÃO VISUAL DA CHAMA DA GLICERINA

Como mostrado nas figuras 51 e 52, no queimador desenvolvido, a glicerina bruta queimou com chama amarela intensa de grande volume e boa estabilidade, pouca fumaça em condições adequadas de ar e manifestou pouca ou nenhuma tendência a se elevar. Quando foi queimada na fornalha, observou-se que se expandiu praticamente por toda a área transversal do equipamento (fig. 51). Nessa mesma situação, durante a maior parte dos testes, observou-se a saída de uma fumaça branca pela chaminé e em algumas ocasiões percebeu-se também um odor característico, similar ao relacionado com o sulfeto de hidrogênio. O ponto de orvalho para a concentração de água nos gases de combustão na combustão da glicerina bruta, esteve na faixa de temperatura de 46°C a 55°C, e a temperatura desses gases de saída variou de 120°C a 160° durante todos os testes realizados, de modo que a fumaça branca detectada deve ter sido vapor de água.

Figura 51: Comparação das chamas produzidas pelo queimador desenvolvido dentro da fornalha (a) GLP, (b) óleo diesel, (c) sebo bovino, (c) glicerina bruta, (d) glicerina loira

A cor amarela intensa da chama deveu ser devido à presença do sódio, altamente provável devido ao teor deste elemento na glicerina bruta e loira (tab. 44).

Segundo (LANGE; FORKER, 1952), a emissão produzida por alguns elementos químicos em combustão transfere uma coloração específica à chama, podendo associar uma cor de chama com a presença de um determinado elemento no combustível, como mostrado na tabela 84 no Apêndice 7, onde a cor amarela intensa corresponde ao sódio.

Uma chama na cor amarela intensa, teoricamente ajudaria a melhorar a transferência de calor pela boa capacidade radiante que fornece (CHANDER; RAY, 2005).

Torna-se difícil e provavelmente inadequada a comparação da chama da glicerina bruta com a de outros combustíveis tendo como base imagens fotográficas simples. Porém, nos testes realizados foi possível perceber *in situ*, que a chama produzida pelo óleo diesel é definitivamente mais avermelhada, a do sebo bovino é praticamente da cor laranja, a do GLP é azul com zonas amareladas e a da glicerina loira é de um amarelo ainda mais intenso do que a bruta, só que aproximadamente com a metade do tamanho da bruta, além de possuir menor estabilidade e produzir, algumas vezes, uma fumaça com odor penetrante e levemente irritante.

Figura 52: Comparação das chamas produzidas pelo queimador desenvolvido em combustão livre (a) GLP, (b) óleo diesel, (c) sebo bovino, (d) glicerina bruta

5.6. BALANÇO DE MASSA

As tabelas de 49 a 51 apresentam o resumo do balanço de massa para todos os ensaios realizados com óleo diesel, glicerina bruta e glicerina loira, calculado como foi indicado no Capítulo 3. Os resultados em detalhe, do balanço de massa para estes três combustíveis são apresentados no Apêndice 4.

Tabela 49- Resumo do balanço de massa para os testes realizados com óleo diesel

Parâmetro	Unidade	Coeficiente de excesso de ar (λ)			
		1,1516	1,2296	1,3765	1,6091
Entradas					
Combustível	kg/h	4,348	4,186	3,637	3,111
Ar	kg/h	74,700	76,800	74,700	74,700
Total	kg/h	79,048	80,986	78,337	77,811
Saída					
CO ₂	kg/h	14,222	13,567	12,074	10,580
CO	kg/h	0,031	0,013	0,011	0,006
SO ₂	kg/h	0,016	0,014	0,011	0,010
O ₂	kg/h	2,186	3,558	4,777	6,517
H ₂ O ¹	kg/h	5,298	5,114	4,445	3,806
N ₂ ²	kg/h	57,295	58,906	57,295	57,295
NO _x ³	kg/h	0,011	0,013	0,010	0,010
ClO ¹	kg/h	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	kg/h	79,060	81,183	78,622	78,223
Diferença	%	0,015	0,243	0,364	0,529
Vazão do gás de saída	(m³/h)	100,980	100,200	91,271	90,960
Vazão normal do gás de saída	(Nm³/h)	58,366	60,097	58,424	58,339

1- Calculado a partir do valor teoricamente formado

2- Calculado por diferença.

3- Como N₂O

Tabela 50- Resumo do balanço de massa para os testes realizados com glicerina bruta

Parâmetro	Unidade	Coeficiente de excesso de ar (λ)			
		1,1399	1,2327	1,3843	1,9201
Entradas					
Combustível	kg/h	8,100	7,490	6,670	4,020
Ar	kg/h	68,900	68,900	68,900	68,900
Total	kg/h	77,000	76,390	75,570	72,920
Saída					
CO ₂	kg/h	15,466	13,256	11,826	8,682
CO	kg/h	0,026	0,008	0,004	0,003
SO ₂	kg/h	0,003	0,005	0,003	0,003
O ₂	kg/h	1,810	3,386	4,562	7,759
H ₂ O ¹	kg/h	7,005	6,475	5,731	4,141
N ₂ ²	kg/h	52,952	52,944	52,933	52,899
NO _x ³	kg/h	0,006	0,004	0,001	0,001
ClO ¹	kg/h	0,001	0,001	0,001	0,001
Total	kg/h	77,269	76,080	75,062	73,488
Diferencia	%	0,350	0,406	0,673	0,779
Vazão do gás de saída	(m³/h)	88,697	93,104	88,645	86,217
Vazão normal do gás de saída	(Nm³/h)	57,115	56,510	56,059	56,181

1- Calculado a partir do valor teoricamente formado

2- Calculado por diferença.

3- Como N₂O

Tabela 51- Resumo do balanço de massa para os testes realizados com glicerina loira

Parâmetro	Unidade	Coeficiente de excesso de ar (λ)		
		1,2478	1,3915	2,1119
Entradas				
Combustível	kg/h	8,250	7,400	4,880
Ar	kg/h	44,600	44,600	44,600
Total	kg/h	52,850	52,000	49,480
Saída				
CO ₂	kg/h	8,657	7,852	4,890
CO	kg/h	0,008	0,005	0,002
SO ₂	kg/h	0,001	0,001	0,000
O ₂	kg/h	1,783	2,345	4,509
H ₂ O ¹	kg/h	5,846	5,228	3,422
N ₂ ²	kg/h	34,289	34,281	34,256
NO _x ³	kg/h	0,005	0,004	0,000
ClO ¹	kg/h	0,716	0,640	0,417
Total	kg/h	51,305	50,355	47,497
Diferencia	%	2,923	3,163	4,008
Vazão do gás de saída	(m³/h)	58,813	57,962	55,690
Vazão normal do gás de saída	(Nm³/h)	39,821	40,478	41,085

1- Calculado a partir do valor teoricamente formado

2- Calculado por diferença.

3- Como N₂O

Destaca-se no balanço de massa que as diferenças entre as entradas e saídas dos testes realizados com óleo diesel foram no máximo 0,529%, 0,779% para os realizados com glicerina bruta e 4% para os realizados com glicerina loira. Estas diferenças não são relevantes considerando que variações de até 5% são usualmente aceitáveis.

A maior diferença registrada no balanço de massas para os testes com glicerina Loira provavelmente seja devida a que os óxidos e sais de sódio formados como sólidos durante a combustão deste material, não foram considerados como parte dos gases de saída e da mesma forma a umidade contida no combustível também não foi considerada. Este fato é particularmente importante no caso da glicerina loira utilizada considerando que ela tem 10%

em massa de cloreto de sódio.

5.7. ESTUDO DE EMISSÕES

5.7.1. EMISSÕES CONVENCIONAIS

No queimador desenvolvido, para uma ampla faixa de coeficientes de excesso de ar (λ), definido como a relação entre o ar fornecido realmente e o ar estequiométrico ou teoricamente requerido, consumo de combustível e pressões, avaliou-se a combustão direta da glicerina bruta e loira e do óleo diesel. Para todos os coeficientes de excesso de ar analisados, as chamas mantiveram estabilidade suficiente para garantir a avaliação feita, no entanto, para a glicerina loira considerou-se que embora seja aceitável, a chegada a este estado não foi completa e observou-se um melhor desempenho em condições específicas para cada combustível como será detalhado posteriormente.

Como mostrado nas figuras de 53 a 64, em geral as emissões da combustão da glicerina bruta são favoravelmente comparáveis com as do óleo diesel, exceto no caso do material particulado, cuja emissão para a glicerina bruta, superou em várias vezes a quantidade emitida pelo óleo diesel. No caso das emissões produzidas pela combustão da glicerina loira, observou-se uma elevada emissão de partículas, cinco vezes superior a da glicerina bruta, e também encontrou-se um potencial importante de emissão de óxido de cloro (ClO), o que interpretado de outra forma poderia significar também emissão ou transformação em HCl (de grande importância na avaliação da corrosão dos equipamentos) e dioxinas policloradas.

Nas tabelas de 52 a 54 são apresentados os resultados obtidos para as emissões convencionais nos testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira em função do coeficiente de excesso de ar (λ). Além das concentrações em volume, para aprofundar na avaliação, também são apresentados diferentes fatores de emissão. Informações adicionais sobre as condições dos testes realizados e outras matérias podem ser consultadas nos Apêndices de 1 a 5.

Comparando-se as informações que constam nas tabelas 52, 53 e 54 com as informações das tabelas 31, 32 e 33 é possível observar que os resultados se ajustam de forma apropriada aos obtidos teoricamente e são consistentes com o balanço de massa, especialmente no caso da glicerina bruta e o óleo diesel, sendo que as diferenças observadas,

na maioria dos casos, são inferiores a 5%, exceto no caso do SO₂. Com relação aos valores obtidos experimentalmente para o SO₂, é pertinente ressaltar que eles foram significativamente menores que os teóricos, devido a que uma parte importante do enxofre do combustível termina ficando nas cinzas formadas, enquanto que outra proporção constitui as partículas emitidas. Esta diferença pode ser melhor observada na figura 53.

Com relação à diferença entre os valores teórico e experimental nos gases de combustão da glicerina loira, o fato de não ter incluso os derivados do cloreto de sódio no cálculo da massa dos gases produzidos, ocasionou uma diferença maior no balanço ao se comparar com os resultados para o óleo diesel e a glicerina bruta.

Figura 53: Comparação das emissões teóricas e experimentais de CO_2 , O_2 e SO_2 para (a) Óleo diesel (b) glicerina bruta (c) glicerina loira

Tabela 52- Emissões obtidas para a combustão do óleo diesel

Parâmetro	$\lambda = 1,1516$				$\lambda = 1,2296$				$\lambda = 1,3765$				$\lambda = 1,6091$			
	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW
Carga		54,576 kW				52,547 kW				45,658 kW				39,058 kW		
CO	0,0410	0,0072	0,0005	0,0006	0,0163	0,0031	0,00022	0,00024	0,0141	0,0029	0,00018	0,00024	0,0076	0,0018	0,00010	0,00015
CO ₂	11,82	3,271	0,2367	0,2606	10,98	3,241	0,23244	0,25818	10,097	3,319	0,20666	0,26444	8,897	3,400	0,18135	0,27087
NO _x ¹	0,0092	0,0025	0,0002	0,0002	0,0102	0,0030	0,00022	0,00024	0,0083	0,0027	0,00017	0,00022	0,0081	0,0031	0,00016	0,00025
SO ₂	0,0093	0,0037	0,0003	0,0003	0,0077	0,0033	0,00024	0,00026	0,0061	0,0029	0,00018	0,00023	0,0058	0,0032	0,00017	0,00026
HCT	0,0096				0,0071				0,0049				0,0023			
O ₂	2,499	0,5029	0,0364	0,0401	3,959	0,8499	0,06096	0,06771	5,493	1,3133	0,08176	0,10462	7,536	2,095	0,11171	0,16685
ClO ₂ ²	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000
MP (x10 ⁶) ³		13,71	202,2	1,092		9,173	125,5	0,7318		7,397	82,41	0,5892		6,235	59,31	0,4967

1- Expressado como N₂O

2- Calculado a partir do valor teoricamente formado

3- O valor reportado deve ser dividido por 10⁶ para obter-se o valor certo

Tabela 53- Emissões obtidas para a combustão da glicerina bruta

Parâmetro	$\lambda = 1,1399$				$\lambda = 1,2327$				$\lambda = 1,3843$				$\lambda = 1,9201$			
	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW
Carga		57,425 kW				53,100 kW				47,286 kW				28,500 kW		
CO	0,0344	0,0032	0,00046	0,00045	0,0109	0,00109	0,00014	0,00015	0,0057	0,00063	0,00008	0,00009	0,0039	0,00069	0,00005	0,00010
CO ₂	13,07	1,909	0,27369	0,26933	11,33	1,7699	0,23210	0,24965	10,26	1,7731	0,21096	0,25010	7,710	2,1597	0,15454	0,30463
NO _x ¹	0,0047	0,00068	0,00010	0,00010	0,0031	0,00049	0,00006	0,00007	0,0008	0,00014	0,00002	0,00002	0,0008	0,00022	0,00002	0,00003
SO ₂	0,0020	0,00042	0,00006	0,00006	0,0032	0,00073	0,00010	0,00010	0,0019	0,00048	0,00006	0,00007	0,0016	0,00066	0,00005	0,00009
HCT	0,0104				0,0028				0,0013				0,0017			
O ₂	2,104	0,22351	0,03204	0,03153	3,981	0,45207	0,05928	0,06377	5,441	0,68396	0,08138	0,09648	9,474	1,9301	0,13811	0,27225
ClO ₂ ²	0,0010	0,00017	0,00002	0,00002	0,0009	0,00016	0,00002	0,00002	0,0008	0,00016	0,00002	0,00002	0,0006	0,00020	0,00001	0,00003
MP (x10 ⁶) ³		81,33	2006	11,47		68,73	1663	9,695		55,82	1154	7,873		46,87	566,9	6,611

1- Expressado como N₂O

2- Calculado a partir do valor teoricamente formado

3- O valor reportado deve ser dividido por 10⁶ para obter-se o valor certo

Tabela 54- Emissões obtidas para a combustão da glicerina Loira

Parâmetro	$\lambda = 1,2478$				$\lambda = 1,3915$				$\lambda = 2,1119$			
	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW	% v/v	kg/kg Comb.	kg/Nm ³	kg/kW
Carga		33,802 kW				30,319 kW				19,994 kW		
CO	0,0151	0,00093	0,00019	0,00023	0,0094	0,00063	0,00012	0,00015	0,0044	0,00042	0,00005	0,00010
CO ₂	10,8330	1,0493	0,21740	0,25611	10,0306	1,0611	0,19399	0,25899	6,639	1,0011	0,11901	0,24455
NO _x ¹	0,0060	0,00058	0,00012	0,00014	0,0055	0,00058	0,00011	0,00014	0,0006	0,00009	0,00001	0,00002
SO ₂	0,0012	0,00017	0,00004	0,00004	0,0008	0,00012	0,00002	0,00003	0,0004	0,00009	0,00001	0,00002
HCT	0,0036				0,0018				0,0009			
O ₂	3,0671	0,21607	0,04476	0,05273	4,1180	0,31683	0,05792	0,07733	8,419	0,92400	0,10975	0,22552
ClO ₂ ²	0,7667	0,08684	0,01799	0,02120	0,6991	0,08648	0,01581	0,02111	0,4847	0,08554	0,01016	0,02088
MP (x10 ⁶) ³		441,2	10541	107,7		409,5	8507	99,94				

1- Expressado como N₂O

2- Calculado a partir do valor teoricamente formado

3- O valor reportado deve ser dividido por 10⁶ para obter-se o valor certo

Nas figuras de 54 a 64 são apresentadas de forma gráfica e individual os resultados obtidos para os três combustíveis analisados com todos os coeficientes de excesso de ar utilizados, expressados em diferentes unidades. Convenientemente, por razões de escala e análise, em alguns casos foram separadas as emissões das espécies consideradas poluentes e reguladas conforme as leis ambientais.

Figura 54: Emissões totais em volume para (a) Óleo diesel (b) glicerina bruta (c) glicerina loira

Figura 55: Emissões totais em kg/kg de combustível para os testes com óleo diesel

Figura 56: Emissões totais em kg/kg de combustível para a os testes com glicerina bruta

Figura 57: Emissões totais em kg/kg de combustível para a os testes com glicerina loira

Figura 58: Emissões totais em kg/kW de combustível para a os testes com óleo diesel

Figura 59: Emissões totais em kg/kW de combustível para a os testes com glicerina bruta

Figura 60: Emissões totais em kg/kW de combustível para a os testes com glicerina loira

Durante os testes realizados observou-se que o óleo diesel teve o melhor comportamento e estabilidade para coeficientes de excesso de ar próximos a 1,23. Porém, no caso da glicerina bruta e loira isto foi observado para valores de λ entre 1,23 e 1,39. Esse comportamento pode significar que a combustão de glicerina demanda coeficientes de excesso de ar relativamente altos para manter uma estabilidade aceitável da chama, embora estequiometricamente, seja necessária uma menor quantidade de ar do que para o óleo diesel.

Assim, a análise conjunta das tabelas de 52 a 54 e das figuras de 54 a 60 permite estabelecer, com base nos dados em volume, que as emissões de CO, NO_x, SO₂ e HCT da glicerina bruta foram em média 39%, 75%, 69% e 38% respectivamente menores do que as do óleo diesel. Entretanto as emissões da glicerina loira, com exceção das partículas e o ClO, foram ainda mais baixas, esclarecendo que as emissões prováveis de ClO foram calculadas teoricamente.

Consequentemente, para completar a análise foram comparadas as emissões dos três combustíveis analisados, para coeficientes de excesso de ar muito próximos. Para o caso do óleo diesel, foi escolhido 1,2296; para glicerina bruta 1,2327 e 1,2478 para a glicerina loira. Esta comparação é apresentada nas figuras de 61 a 64.

É possível observar, mais claramente (fig. 61), a menor quantidade de emissões totais (2,5kg/kg de glicerina bruta) por unidade de massa de combustível da glicerina bruta com relação ao óleo diesel (4,5 kg/kg de óleo diesel) e também da glicerina loira (1,8 kg/kg de glicerina lora) comparado ao óleo diesel. Porém, quando esta comparação é feita sobre a base das emissões poluentes e portanto controladas pela lei (CO, NO_x, SO₂, ClO e MP), observa-se que, embora as emissões da glicerina bruta continuem sendo menores (0,005 kg/kg de glicerina bruta), as da glicerina loira ficam significativamente maiores do que as outras (0,1 kg/kg de glicerina loira), devido à contribuição possível do ClO, o que implica também a possibilidade de ter dioxinas policloradas e HCl.

Figura 61: Comparação das emissões totais em kg/kg de combustível para um teste escolhido entre os realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira

Figura 62: Comparação das emissões totais em kg/kW para um teste escolhido entre os realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira

Figura 63: Comparação das emissões totais em kg/Nm³ para um teste escolhido entre os realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira

(a)

(b)

Figura 64: Comparação das emissões totais de partículas entre os testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira: (a) gráfico comparativo, (b) filtros gravimétricos depois de um dos testes realizados

Observa-se também, que para a análise das emissões em termos de kg/kW de energia recuperada, as emissões são praticamente as mesmas para todos, com uma leve vantagem a favor da glicerina bruta. Porém, novamente é necessário avaliar a qualidade das emissões poluentes porque, de acordo com os resultados obtidos, as emissões da combustão da glicerina loira parecem representar um problema sério pelo material particulado e pelo potencial de emitir altas quantidades de ClO, gás que de fato poderia contribuir para o efeito estufa como precursor ou “taxi” de outros poluentes. A alta emissão de partículas da combustão de glicerina loira é melhor dimensionada através da figura 64, onde são comparadas as emissões de material particulado para os três combustíveis avaliados. Ressalta-se como fato significativo, que as partículas emitidas pela glicerina (fig. 64b) foram transparentes ou brancas, o que poderia conduzir a erros de apreciação, se a análise fosse simplesmente visual.

Outro ponto importante a ser discutido está relacionado à origem das importantes diferenças na emissão de poluentes entre os três combustíveis analisados, especialmente entre o óleo diesel e a glicerina bruta. No caso da emissão de CO, foi menor quando o excesso de ar utilizado foi maior e para o óleo diesel foi maior do que para a glicerina porque o diesel tem maior demanda de oxigênio que a glicerina, substância fortemente oxigenada. Para o SO₂, também a diferença pode estar associada à maior quantidade de oxigênio da glicerina.

Entretanto, observou-se que a emissão de NO_x da glicerina bruta foi significativamente menor do que a do óleo diesel. A diferença de temperatura medida, entre os gases de combustão do óleo diesel e da glicerina bruta nunca foi superior a 150°C durante os testes realizados, pelo tanto é difícil acreditar que esta causa só, seja a responsável da diferença na emissão de NO_x entre estes combustíveis, especialmente, se também é considerado que a diferença entre as temperaturas adiabáticas do óleo diesel (2126°C) e a glicerina bruta (1993°C), é aparentemente pequena. Sobre a hipótese de que esta não fosse a única causa da importante diferença a favor da glicerina bruta, é razoável supor que consequentemente a formação térmica de óxidos de nitrogênio não é o mecanismo dominante e que possivelmente foram vários os mecanismos ou causas que atuaram no caso do óleo diesel, mas que para a glicerina bruta foram inócuas. Diante do exposto, novamente a maior quantidade de oxigênio presente na glicerina se tornaria responsável por essa diferença na emissão de NO_x. Porém, outra possibilidade seria que uma parte importante do NO_x produzido ficou “presa” na cinza e formou parte dela, o qual é factível sobretudo quando é considerando que a glicerina (especialmente a loira) tem maior teor de cinzas que o óleo diesel.

Por outro lado, a emissão de partículas da glicerina, e notadamente da loira, foi consistente com o alto teor de cinzas na glicerina bruta e a alta concentração de sais e cinzas na glicerina loira. Estes sais são formados durante o processo do biodiesel quando é utilizado um catalisador alcalino, como o hidróxido de sódio, ou de cálcio e posteriormente é realizada uma neutralização com ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico, entre outros, formando sais como cloreto de sódio, sulfato de sódio ou fosfato de sódio. Desta forma, sendo a água removida durante a combustão os sais condensam e saem como partículas no gás. Igualmente, a glicerina loira apresenta maior teor de sais, porque ela é o resultado da submissão da glicerina bruta à uma etapa de refinamento para recuperar o álcool presente. Esse refinamento inicial consiste em uma destilação rápida, o que ocasiona a concentração dos sais. Sobre esse assunto, (STRIÜGAS et al., 2008) reportou que uma análise por difração com raios x das partículas sólidas obtidas a partir de uma glicerina equivalente à loira, mostrou ter estrutura cristalográfica afim a do pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Assim, conclui-se que na combustão de glicerina bruta, depois de superadas as dificuldades tecnológicas, como conseguiu-se neste trabalho, o seguinte a ser realizado e o controle eficiente das emissões de material particulado.

A comparação com outros trabalhos realizados em torno da combustão da glicerina e que foram mencionados no capítulo dois, embora inexata, e provavelmente inadequada, devido a utilização de glicerina de diferentes origens em cada um dos estudos realizados, pode ser útil. Pensando nisso, os valores das emissões de glicerina bruta e loira em volume para os coeficientes de excesso de ar 1,2327 e 1,2478 respectivamente foram corrigidos para as porcentagens de oxigênio utilizados nos trabalhos citados, como mostrado nas tabelas de 55 a 56.

Tabela 55- Comparação dos resultados das emissões de glicerina bruta obtidos para $\lambda=1,2327$ com outros estudos realizados

Parâmetro	Resultado obtido neste estudo (% v/v)	Resultado obtido corrigido para 7,9% v/v de O ₂	Resultado reportado por (BOHON <i>et al.</i> , 2010) para glicerina bruta derivada de gordura de frango (7,9% v/v de O ₂)
CO (ppm)	109,4	84,19	ND
NO _x (ppm)	31	24	146,5
SO ₂ (ppm)	32,02	24,65	-
HCT (ppm)	28,36	21,83	4,7
CIO (ppm)	9	6	-
MP (mg/Nm ³)	1663	1280	2200

ND = Não detectável

Desta forma, comparando os resultados reportados por (BOHON *et al.*, 2010) para a combustão direta de glicerina bruta derivada de gordura de frango (tab. 55), observa-se que a emissão de óxidos de nitrogênio obtida no presente trabalho corresponde a uma sexta parte da obtida naquele, embora também naquele a emissão de NO_x foi significativamente menor à reportada para o óleo diesel no mesmo experimento. Do mesmo modo, a quantidade de material particulado foi aproximadamente a metade, no entanto, o HCT, embora tenha sido baixo para este trabalho, foi simultaneamente quatro vezes maior ao valor reportado por Bohon. É importante ressaltar que nos experimentos de Bohon não foi medido SO₂ e o CO, foi avaliado com um aparelho de escala mínima 100 ppm, sendo assim que o valor reportado foi sempre zero ou não detectável. Entretanto, Bohon atribuiu a baixa emissão de NO_x ao fato da glicerina ser fortemente oxigenada. Assim, as diferenças com o trabalho de Bohon devem estarem associadas com a origem e características físico-químicas distintas das glicerinas utilizadas, mas observa-se que as tendências e comportamentos gerais dos parâmetros avaliados são essencialmente as mesmas.

Tabela 56- Comparação dos resultados das emissões de glicerina loira obtidos para $\lambda=1,2478$ com outros estudos realizados

Parâmetro	Resultado obtido neste estudo (% v/v)	Resultado obtido corrigido para 2,4% v/v de O ₂	Resultado obtido corrigido para 5,1% v/v de O ₂	Resultado reportado por (STRIUGAS <i>et al.</i> , 2008) para glicerina técnica, equivalente aproximadamente à loira (2,4% v/v de O ₂)	Resultado reportado por (BOHON <i>et al.</i> , 2010) para glicerina técnica equivalente aproximadamente à loira (5,1% v/v de O ₂)
CO (ppm)	150,7	156,3	133,6	73	ND
NO _x (ppm)	60,30	62,54	53,46	88	118,3
SO ₂ (ppm)	12,10	12,55	10,728	10	-
HCT (ppm)	35,60	36,92	31,56	-	7,1
CIO (ppm)	7667	7952	6798	-	-
MP (mg/Nm ³)	10541	10933	9346	11900	3380

ND = Não detectável

Em relação à glicerina loira, suas emissões foram comparadas com os resultados reportados nos trabalhos de (STRIUGAS *et al.*, 2008) e novamente (BOHON *et al.*, 2010). Os primeiros utilizaram uma glicerina que denominaram de “técnica”, mas pelas propriedades apresentadas (tab. 4) foi considerada como equivalente à glicerina loira empregada no presente trabalho. De igual modo, os segundos utilizaram outra glicerina derivada de frango que chamaram de “demetilada” por ser o resultado da retirada do metanol à bruta, sendo também aproximadamente equivalente à loira avaliada no presente trabalho por apresentar propriedades similares como mostrado na tabela 8.

Assim, os resultados de Striugas trabalhando com 2,4% de O₂ para o SO₂ e o material particulado são em alto grau semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, no entanto, para o NO_x e o CO os valores são menos próximos. Enquanto a os resultados de Bohon (para 5,1% de O₂), encontram-se significativamente diferentes, especialmente no caso das partículas. O anterior pode ser consequência de uma maior diferença no processo de fabricação do biodiesel que deu origem à glicerina loira usada por Bohon.

5.7.2. EMISSÕES DE ALDEÍDOS

Na tabela 57 e nas figuras de 65 a 70 são apresentados e comparados os resultados das emissões de formaldeído, acetaldeído e acroleína para a glicerina bruta e o óleo diesel, as quais foram obtidas conforme a Norma Brasileira 12026 (ABNT, 2002).

Tabela 57- Resultados obtidos para a emissão de formaldeído, acetaldeído e acroleína durante a combustão da glicerina bruta e do óleo diesel (a 20°C, 1 atm.)

Parâmetro	Óleo diesel			glicerina bruta		
	ppbv	kg/h	kg/kW	ppbv	kg/h	kg/kW
Formaldeído	142,0	0,00001063	0,0000002023	199,7	0,00001440	0,0000002712
Acetaldeído	32,50	0,000005511	0,0000001049	919,0	0,000103982	0,000001958
Acroleína	0	0	0,0000002023	214,0	0,0000305833	0,0000005760

Os resultados permitem diferenciar claramente a natureza química do óleo diesel e da glicerina bruta majoritariamente constituída pelo tri-álcool glicerol que de fato, como esperado, deveria emitir uma quantidade maior de aldeídos que o óleo diesel, um hidrocarboneto não oxigenado.

(METZGER, 2007) reportou ter encontrado 17,5 ppb de acroleína, 15,5 ppm de formaldeído e 2,3 ppm de acetaldeído no gás de combustão de glicerol (USP 99,9%), no entanto, (PATZER et al., 2007) reportou uma taxa de emissão < 0,004 kg/h para acroleína e < 0,004 kg/h para acetaldeído na combustão de uma mistura de 10% de glicerina bruta e 90% de óleo residual de frituras denominado por eles “graxa amarela”. Estes resultados definitivamente não são comparáveis com os da tabela 57 por serem oriundos da combustão de materiais muito diferentes da glicerina bruta utilizada aqui. Desta forma, essa observação tem apenas validade informativa.

Figura 65: Cromatogramas dos padrões utilizados: (a) Formaldeído 1,08 ppm e acetaldeído 1,02 ppm (b) Acroleína 1,0 ppm (c) Acroleína 0,5 ppm

Figura 66: Cromatograma da amostra para o teste com gás de combustão de glicerina bruta

Figura 67: Cromatograma da amostra para o teste com gás de combustão de óleo diesel

Figura 68: Comparação dos resultados das emissões em volume de aldeídos entre o óleo diesel e a glicerina bruta

Figura 69: Comparação dos resultados das emissões em kg/kW de aldeídos entre o óleo diesel e a glicerina bruta

Figura 70: Comparação dos resultados das taxas de emissão de aldeídos entre o óleo diesel e a glicerina bruta

Por outro lado, o presente estudo também não identificou no Brasil uma norma ou informação que permita regular a emissão de aldeídos e especificamente a acroleína em fontes estacionárias como foi analisado neste trabalho. A EPA utiliza vários índices ou padrões de qualidade do ar para exposição humana ou imissão, dois deles são o AEGL-1 (nível de exposição aguda para 1-8 horas) e o LOAEL (nível mais baixo com efeitos adversos observados). O AEGL-1 é a concentração máxima no ar, acima da qual prevê-se que a população em geral, incluindo indivíduos suscetíveis (crianças, idosos e doentes), poderia sentir um desconforto notável, irritação ou certos efeitos assintomáticos ou não-sensoriais. Estes índices são para a acroleína $0,07 \text{ mg/m}^3$ ($0,031 \text{ ppmv}$ ou $30,8 \text{ ppbv}$) e $0,9 \text{ mg/m}^3$ ($0,396 \text{ ppmv}$ ou 396 ppbv) respectivamente. Porém, normalmente é considerado como o limite para o começo da afetação humana, $0,09 \text{ ppmv}$ ou 90 ppbv que é o valor reportado por (WEBER-TSCHOPP *et al.*, 1977) para o início da irritação dos olhos durante um tempo de exposição de 5 minutos.

Observa-se que a concentração de acroleína medida neste estudo, no gás de combustão da glicerina bruta (tab. 57), mesmo antes de sair da chaminé foi inferior ao valor do LOAEL da EPA para esta substância. Desta forma, quando comparada com os limites LOAEL e AEGL-1 da EPA e considerando a alta diluição sofrida pelos poluentes gasosos depois da saída da chaminé, a emissão de acroleína durante a combustão adequada da glicerina bruta derivada do sebo bovino, aparentemente não representa perigo para a população.

A exposição da população, em geral, à acroleína ocorre principalmente através do

contato atmosférico. EPA, 2003 relatou concentrações médias de acroleína no ambiente de 14,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (6,2 ppbv), variando de 8,2 a 24,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3,6-10,7 ppbv), para duas localidades urbanas com base em dados de 1961-1980. A acroleína tem sido detectada em gases provenientes dos motores a gasolina (0,05-27,7 mg/m^3 ou 21,7 – 12000 ppbv) e motores a diesel (0,12-0,21 mg/m^3 ou 52,2 - 91,3 ppbv) (IARC, 1995). (HIRAI, 2009) reportou emissões de acroleína entre 2,66 mg/km e 6,22 mg/km para um veículo diesel operado com biodiesel e óleo diesel na cidade de São Paulo.

Igualmente, as concentrações no ar de ambientes interiores podem ultrapassar os níveis ao ar livre duas ou vinte 20 vezes (ENVIRONMENT-CANADA, 2000). Níveis entre 2,3 e 275 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1-119,6 ppbv) têm sido reportados em ambientes de fumantes, tais como bares e restaurantes. Em lares onde os fogões de lenha são utilizados, as concentrações achadas variam entre 0,7 e 6,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,3 – 2,6 ppbv). Paralelamente observou-se que a concentração de acroleína na fumaça de diversos cigarros variou entre 3 e 220 $\mu\text{g}/\text{cigarro}$ (IARC, 1995). Entretanto, níveis tão altos como 463 a 684 $\mu\text{g}/\text{cigarro}$ foram reportados no Japão (IUWATA; UEBORI; YAMASAKI, 1979).

5.8. AVALIAÇÃO DO EFEITO MUTAGÊNICO DAS EMISSÕES

Como relatado previamente, foi avaliada a capacidade potencial dos gases da combustão da glicerina bruta e do óleo diesel de causarem mutações em seres vivos, através da exposição controlada do biomonitor clone KU-20 da *tradescantia*. As tabelas de 58 a 63 e as figuras de 71 a 73 apresentam os resultados obtidos nos testes realizados. No Apêndice 6 são listados dados adicionais ao respeito.

Tabela 58- Resultados da avaliação estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão	CV
G01-Óleo diesel	10	189,6	18,96	11,23	3,351	0,1768
G02-glicerina bruta	10	196,7	19,67	15,04	3,880	0,1972
G03-Controle	10	73,46	7,350	30,51	5,520	0,7519

ANOVA

Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	957,2	2	478,6	25,29	6,485E-07	3,354
Dentro dos grupos	510,9	27	18,93			
Total	1468	29				

QMR^{^(1/2)} 4,35 CV da ANOVA

R^{^2} 65,20% da variação total é explicada pela variação de tratamento

Tabela 59- Resultados da avaliação estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel e a glicerina bruta

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão	CV
G01-Óleo diesel	10	189,6	18,96	11,23	3,35	0,18
G02-glicerina bruta	10	196,7	19,67	15,04	3,88	0,2

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	2,53	1	2,53	0,19	0,67	4,41
Dentro dos grupos	236,4	18	13,13			
Total	238,9	19				

QMR^{^(1/2)} 3,62 CV da ANOVA

R^{^2} 1,06 % da variação total é explicada pela variação de tratamento

Tabela 60- Resultados da avaliação estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.2 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão	CV
G04-Óleo diesel	10	236,9	23,69	14,97	3,87	0,16
G05-glicerina bruta	10	222,7	22,27	10,23	3,20	0,14
G06-Controle	10	42,65	4,265	3,494	1,87	0,44
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2346	2	1173	122,6	2,824E-14	3,354
Dentro dos grupos	258,3	27	9,567			
Total	2605	29				
QMR ^{^(1/2)}	3,09 CV da ANOVA					
R ^{^2}	90,08 % da variação total é explicada pela variação de tratamento					

Tabela 61- Resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.2 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel e glicerina bruta

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão	CV
G01-Óleo diesel	10	236,9668246	23,69668246	14,97420693	3,87	0,16
G02-glicerina bruta	10	222,7488152	22,27488152	10,23237473	3,20	0,14
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	10,10758968	1	10,10758968	0,801980198	0,382321936	4,413873419
Dentro dos grupos	226,859235	18	12,60329083			
Total	236,9668246	19				
QMR ^{^(1/2)}	3,55 CV da ANOVA					
R ^{^2}	4,27 % da variação total é explicada pela variação de tratamento					

Tabela 62- Resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.3 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão	cv
G07-Óleo diesel	10	218,1	21,81	7,237	2,69	0,12
G08-glicerina bruta	10	341,2	34,12	11,48	3,39	0,10
G09-Controle	10	47,39	4,739	3,744	1,93	0,41
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4354	2	2177	290,8	5,432E-19	3,354
Dentro dos grupos	202,2	27	7,487			
Total	4557	29				
QMR ^{^(1/2)}	2,74 CV da ANOVA					
R ^{^2}	95,56 % da variação total é explicada pela variação de tratamento					

Tabela 63- Resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.3 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel e glicerina bruta

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão	CV
G01-Óleo diesel	10	218,1	21,81	7,237	2,69	0,12
G02-glicerina bruta	10	341,2	34,12	11,48	3,39	0,10
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	759,2	1	759,2	81,12	4,356E-08	4,414
Dentro dos grupos	168,5	18	9,358			
Total	927,6	19				
QMR ^{^(1/2)}	3,06 CV da ANOVA					
R ^{^2}	81,84 % da variação total é explicada pela variação de tratamento

Figura 71: Comparação dos resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle

Figura 72: Comparação dos resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle

Figura 73: Comparação dos resultados da análise estatística aplicada à contagem de eventos mutagênicos para o teste No.1 realizado sobre o gás de combustão do óleo diesel, a glicerina bruta e o controle

A tabela 58 e figura 71 mostram que no primeiro teste existiu uma diferença significativa em termos estatísticos entre os grupos de pelos estaminais submetidos à glicerina bruta e óleo diesel com os submetidos ao controle, isto foi confirmado pela diferença importante entre o valor F calculado e o F crítico, sendo que 65,2% da variação total é explicada pela variação de tratamento. No entanto, quando comparados (tab. 59) os grupos de pelos estaminais submetidos à glicerina bruta e a óleo diesel entre si, o resultado mostrou que não existiu diferença significativa no ponto de vista estatístico. Isto significa que para esse teste a glicerina bruta e o óleo diesel tiveram aproximadamente o mesmo potencial mutagênico.

No segundo teste, o resultado (tabs. 60 e 61 e fig. 72) mostrou uma situação parecida ao primeiro, revelando a inexistência de diferença estatisticamente significativa entre as mutações produzidas pelo óleo diesel e pela glicerina bruta.

Já o terceiro teste (tabs. 62 e 63 e fig. 73) mostra uma diferença estatisticamente significativa com o controle e também entre as mutações produzidas pelo óleo diesel e pela glicerina bruta. A glicerina bruta provocou 33 mutações/1000 pelos estaminais versus 22 do óleo diesel.

Para aprofundar a razão desta mudança observada no terceiro teste com relação ao padrão apresentado nos dois primeiros testes, é preciso analisar as condições de desenvolvimento de cada um dos testes. O primeiro teste corresponde ao coeficiente de excesso de ar 1,9201 da tabela 53 para a glicerina bruta e a 1,6091 da tabela 52 para o óleo diesel; o segundo a 1,1399 da mesma tabela para a glicerina bruta e para o óleo diesel 1,1516 na tabela respectiva, entanto que o terceiro foi 1,2327 para a glicerina bruta e 1,2296 para o óleo diesel das tabelas 53 e 52 respectivamente. Igualmente os dois primeiros testes foram realizados em dias ensolarados e na temperatura média de 30°C, mas o terceiro foi em um dia chuvoso e na temperatura média de 28°C, além do anterior, o tempo de exposição para os dois primeiros foi 30 minutos e para o terceiro foi de 43 minutos.

Observa-se que as mutações produzidas pelo óleo diesel mantiveram-se aproximadamente constantes para os três testes (figs. 71 -73). De modo que nem as condições descritas acima, nem o tempo de exposição parecem ter provocado a mudança do mesmo padrão na glicerina bruta. Assim, é provável que este aparente maior potencial mutagênico apresentado pela glicerina bruta no terceiro teste, seja atribuído a um fato não identificado,

que ocorreu excepcionalmente neste teste e sem caráter recorrente, como por exemplo, a presença de algum tipo de impureza ou contaminação cruzada para o caso da glicerina bruta, o que certamente impede concluir com a informação disponível, que esta tenha um maior potencial mutagênico do que o óleo diesel. Devido aos resultados, considerou-se mais adequado concluir que a glicerina bruta tem um potencial mutagênico comparável ao do óleo diesel.

Neste ponto, resulta conveniente anotar que o potencial mutagênico de qualquer gás esta diretamente relacionado e é um indicador da quantidade relativa emitida de determinados poluentes. Assim, por exemplo, a presença nas emissões de quantidades relevantes de uma substancia considerada perigosa para a vida, equivaleria a um alto potencial mutagênico. Entre essas substancias estão as Dioxinas e Furanos.

5.9. BALANÇO DE ENERGIA E ANÁLISE DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR ASSOCIADA

Conforme a metodologia descrita no Capítulo 3, foi efetuado o balanço de energia calculando para cada combustível analisado e para cada coeficiente de excesso de ar, os valores correspondentes ao calor disponível (Q_d), calor recuperado ou aproveitado (Q_u) e calor perdido por diferentes causas (Q_p). O calor perdido, correspondeu à somatória das perdas pelo calor sensível do gás de saída (q_1), pelo poder calorífico do CO emitido (q_2), pela radiação emitida pela parede exterior da fornalha para a vizinhança (q_3), pelo calor perdido por convecção desde a superfície exterior da fornalha (q_4), pelo combustível não queimado (q_5) e por outras causas não identificadas (q_6). Na tabela 64 é apresentado o resumo dos balanços de energia para o óleo diesel, a glicerina bruta e a glicerina loira, incluindo a eficiência térmica obtida em cada caso (η). No Apêndice 7 são apresentados as tabelas com os dados experimentais de temperatura e massas de água utilizadas nos cálculos.

Durante os testes realizados observou-se que todas as chamas dos combustíveis avaliados foram do tipo difusivo e como mostrado nas figuras de 74 a 76, as máximas temperaturas atingidas com glicerina bruta foram comparáveis às do diesel, mas sempre menores. Observa-se também, a partir destas figuras que para todos os testes apresentados, a temperatura máxima registrou-se sempre no primeiro calorímetro, entre 0 e 0,3028 m do queimador, no entanto, em alguns testes não reportados aqui, observou-se que esta

temperatura máxima também aconteceu no segundo calorímetro (0,3028 m a 0,6056 m). É importante ressaltar que a movimentação do bico do queimador, feita algumas vezes para a regulação da atomização, pode ter alterado a zona de máxima temperatura e causado estas variantes. Da mesma forma, como esperado, observou-se que as maiores temperaturas do gás corresponderam aos coeficientes de excesso de ar mais próximos a condição estequiométrica.

De forma semelhante, encontrou-se (fig. 80) que a maior quantidade de calor recuperado (Q_u) foi sempre no segundo calorímetro. Isso está de acordo com o relatado por (ANNARATONE, 1983), que afirmou que em uma fornalha flamotubular, a zona de máxima transferência de calor fica próxima a uma distância equivalente a um diâmetro desde o bico do queimador, quando esta possuir uma câmara de combustão, com diâmetro igual a 1 m. Porém, quando possuir uma câmara de combustão com diâmetro inferior ou superior a 1 m, esta distância será dada pela raiz quadrada do diâmetro em metros. Para este estudo, o caso indicado é o segundo, considerando-se que a fornalha utilizada têm 0,305 m de diâmetro, de modo que sua zona de transferência de calor máxima esteve em torno de 0,55 m desde o bico do queimador (segundo calorímetro).

Tabela 64- Resumo do balanço de energia para os testes realizados com óleo diesel

λ	Q _d (kW)	Qu por calorímetro (kW)													Q _p (kW)	Q _p +Q _u (kW)	η (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ			
ÓLEO DIESEL																	
1,1516	51,43	6,660	9,541	5,942	4,042	3,897	2,097	1,815	1,102	0,945	0,539	0,258	0,189	37,026	14,409	51,435	71,986
1,2296	49,47	9,737	11,145	6,823	1,888	3,896	1,759	1,376	0,207	0,693	0,584	0,429	0,391	38,930	10,544	49,474	78,687
1,3765	43,03	8,351	8,853	4,989	2,526	2,342	1,227	0,999	0,770	0,506	0,404	0,356	0,205	31,527	11,503	43,030	73,267
1,6091	36,81	6,912	7,779	4,410	2,073	1,893	1,145	0,890	0,409	0,373	0,237	0,227	0,117	26,465	10,344	36,810	71,898
GLICERINA BRUTA																	
1,1399	53,11	8,468	12,193	9,179	3,359	3,295	1,515	1,389	1,033	0,747	0,695	0,381	0,294	42,546	4,621	47,167	80,110
1,2327	49,16	9,258	10,720	6,100	3,024	2,860	1,511	1,153	0,745	0,584	0,489	0,374	0,333	37,152	5,326	42,478	75,588
1,3843	43,74	6,143	8,648	7,963	2,985	2,703	1,730	1,508	0,838	0,770	0,672	0,267	0,159	34,386	4,391	38,776	78,624
1,9201	26,37	5,257	6,252	4,168	1,702	1,171	0,792	0,473	0,333	0,115	0,086	0,066	0,067	20,482	3,421	23,903	77,676
GLICERINA LOIRA																	
1,2478	29,95	4,583	5,322	3,611	2,306	2,140	0,865	0,651	0,456	0,382	0,297	0,134	0,034	20,782	2,744	23,525	69,385
1,3915	26,87	3,443	4,685	3,566	1,738	1,256	0,763	0,572	0,517	0,417	0,252	0,112	0,077	17,397	2,946	20,343	64,745
2,1119	17,71	2,689	3,766	2,023	1,105	0,626	0,446	0,314	0,306	0,179	0,139	0,117	0,079	11,789	1,353	13,143	66,564

Figura 74: Variação da temperatura do gás e da água na fornalha para os testes realizados com óleo diesel

Figura 75: Variação da temperatura do gás e da água na fornalha para os testes realizados com glicerina bruta

Figura 76: Variação da temperatura do gás e da água na fornalha para os testes realizados com glicerina loira

Os resultados também mostram (figs. de 77 a 82) que a eficiência térmica obtida durante a combustão da glicerina bruta (78% em média), foi 4% maior do que a obtida para o óleo diesel e 11% também maior do que a atingida nos testes com glicerina loira. Isto mostra uma vantagem a favor da glicerina bruta no processo de transferência de calor, provavelmente associado entre outros aspectos à cor amarela intensa da chama de glicerina bruta, o qual como dito previamente, foi devido ao teor de sódio deste combustível.

Na maioria dos dispositivos de combustão, tais como fornalha, turbinas a gás, motores de combustão interna, queimadores, etc., uma parcela do total do calor transferido ocorre por radiação. A radiação ocorre tanto em chamas opacas quanto em chamas luminosas. A radiação emitida por chamas não-luminosas depende dos produtos de combustão quentes, principalmente o dióxido de carbono (CO_2) e o vapor de água (H_2O). Por outro lado, a radiação luminosa é principalmente devida ao aparecimento de partículas de fuligem ou sais incandescentes (PAUL; PAUL, 2010). As sais incandescentes formam nano partículas que transferem calor ao gases de combustão a nível molecular através de colisões gás-sólido, sendo que a transferência de calor entre as partículas e o gás têm um papel importante na dinâmica da combustão (ALTMAN, 1999). Assim, de acordo com o relatado no parágrafo anterior, a maior eficiência térmica atingida pela combustão da glicerina bruta, certamente deve ter ocorrido graças ao aumento da capacidade radiante da chama pela presença importante de sais incandescentes de sódio.

Por outro lado, pelo acontecido com a eficiência térmica da combustão da glicerina loira, pareceria que em relação com a transferência de calor, o teor excessivo de sais e a conseqüente formação de determinados compostos químicos, contraditoriamente com o afirmado no parágrafo anterior, terminaria reduzindo a quantidade de calor que é transferida pela chama. Observando a composição físico-química da glicerina loira, nota-se que é possível a formação durante a combustão, de uma importante quantidade de partículas constituídas por pirofosfato de sódio, que tem capacidade de reduzir a transferência de calor, como mencionado por (STRIUGAS et al., 2008).

Figura 77: Eficiência térmica registrada nos testes com óleo diesel

Figura 78: Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina bruta

Figura 79: Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina loira

Figura 80: Comparação das eficiências médias registradas nos testes com óleo diesel, glicerina bruta e loira

Figura 81: Recuperação de energia por cada calorímetro: (a) óleo diesel, (b) glicerina bruta, (c) glicerina loira

Figura 82: Relação entre a energia disponível e a recuperada nos testes realizados: (a) óleo diesel, (b) glicerina bruta, (c) glicerina loira

Observando novamente a figura 81, ela também permite estabelecer que para os testes realizados com óleo diesel, no oitavo calorímetro a porcentagem acumulada do total da energia recuperada até esse ponto correspondeu a 95%, no entanto para a glicerina bruta e loira foi de 96%. Já para o nono calorímetro atingiu 97% em média para os três combustíveis em todos os testes realizados. Igualmente, é possível advertir que em todos os testes realizados e com todos os três combustíveis avaliados 50% da recuperação total de energia realizou-se nos dois primeiros calorímetros. Isso mostra que a energia recuperada nos últimos quatro calorímetros é pouco significativa quando comparada com os oito primeiros, de tal forma que o custo da construção e instrumentação destes calorímetros adicionais provavelmente não é compensado pela energia recuperada realmente. Poder-se-ia pensar que a instalação de algum sistema adicional de recuperação de energia representaria uma vantagem importante, mas a partir desse ponto a energia disponível, especialmente a contida como calor sensível no gás de combustão, não é grande o suficiente para justificar tal ação.

Então, é importante ressaltar que de todas as perdas identificadas (fig. 83 e Apêndice 7), a relacionada com a saída dos gases de combustão quentes (q_1) foi a maior, representando em média 70% do total identificado. Por conseguinte, a temperatura de saída dos gases deveria ser sempre otimizada. Do mesmo modo, os resultados para as perdas identificadas, indicam que as associadas ao poder calorífico do CO emitido (q_2) e ao combustível não queimado (q_5), são praticamente desprezíveis para a fornalha utilizada. Porém, as relativas à radiação e convecção emitida através da parede exterior (incluindo a tampa que segura o queimador) da fornalha e da câmara de combustão do queimador para a vizinhança (q_3) e (q_4), respectivamente, também representaram uma parcela importante do total das perdas identificadas (28% em média). Destaca-se que do total das perdas por radiação, no caso do óleo diesel, 76% e 21% foram pela tampa que segura o queimador à fornalha e pela câmara de combustão do queimador (fig. 15a), respectivamente. No caso da glicerina bruta e loira essas perdas representaram 74% e 22% e 71% e 18%, respectivamente. No relativo as perdas por convecção, as acontecidas pela tampa da fornalha e pela parede da câmara de combustão do queimador representaram, respectivamente 66% e 10% para o óleo diesel, 67% e 11% para a glicerina bruta e 64% e 11% para a glicerina loira. Logo, evidencia-se que o isolamento térmico da tampa da fornalha e do queimador contribuirá a uma redução significativa das perdas e por conseguinte a um melhor aproveitamento da energia.

Embora a eficiência média atingida, especialmente no caso da glicerina bruta, foi

suficientemente boa, as perdas não identificadas (q_6) e calculadas como a diferença entre a energia disponível, a energia recuperada e as perdas identificadas (q_1 a q_5), foram relativamente altas. É provável, que pelo menos uma importante proporção destas perdas esteja relacionada a energia associada aos ruídos e vibrações produzidos pelo queimador, quantidades não medidas de metano, hidrogênio ou umidade no gás de saída, calor sensível na cinza e partículas emitidas, entre outras.

Figura 83: Distribuição das perdas na fornalha para os teste realizados

Por outro lado, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo dois foram calculados os coeficientes globais de transferência de calor para cada um dos calorímetros da fornalha, os quais são apresentados na tabela 65.

Tabela 65- Coeficientes globais de transferência de calor para os calorímetros da fornalha

λ	U (kW/m ² .°C)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Óleo diesel												
1,1516	0,020	0,032	0,026	0,023	0,024	0,026	0,029	0,020	0,019	0,012	0,006	0,005
1,2296	0,034	0,049	0,037	0,015	0,036	0,022	0,022	0,004	0,014	0,013	0,011	0,011
1,3765	0,035	0,041	0,030	0,020	0,021	0,022	0,023	0,021	0,015	0,014	0,014	0,008
1,6091	0,031	0,037	0,027	0,018	0,019	0,022	0,018	0,010	0,011	0,008	0,009	0,005
Glicerina bruta												
1,1399	0,029	0,048	0,045	0,026	0,027	0,029	0,029	0,030	0,024	0,025	0,013	0,011
1,2327	0,036	0,048	0,033	0,026	0,028	0,019	0,019	0,014	0,015	0,013	0,011	0,010
1,3843	0,027	0,041	0,045	0,024	0,024	0,033	0,036	0,025	0,025	0,023	0,009	0,006
1,9201	0,024	0,032	0,029	0,018	0,014	0,015	0,012	0,011	0,004	0,003	0,003	0,003
Glicerina loira												
1,2478	0,024	0,036	0,031	0,030	0,031	0,017	0,017	0,015	0,014	0,011	0,006	0,002
1,3915	0,020	0,036	0,035	0,025	0,021	0,017	0,017	0,019	0,017	0,011	0,006	0,005
2,1119	0,020	0,038	0,026	0,021	0,014	0,014	0,013	0,016	0,010	0,009	0,009	0,007

De acordo com estes resultados, os coeficientes globais médios para a os testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira na fornalha flamotubular utilizada foram 0,027 kW/m².°C, 0,029 kW/m².°C e 0,024 kW/m².°C respectivamente.

De igual modo, a partir da definição do coeficiente global de transferência de calor (equação 49) foi possível obter o coeficiente de transferência de calor do gás (h_{gas}), conhecendo o da água (h_{agua}), e os parâmetros que governam a transferência de calor por condução.

O regime e condições de escoamento da água dentro da fornalha utilizada são pouco conhecidos. Assim, para determinar o coeficiente de transferência de calor da água partiu-se de considerar o escoamento da água como em um espaço anular para cada calorímetro, conforme mostrado na figura 84. Onde, a área anular e o diâmetro hidráulico estão dados por:

$$A = \frac{\pi}{4} (D_2^2 - D_1^2) \quad (63)$$

$$D_h = D_2 - D_1 \quad (64)$$

Figura 84: Escoamento definido para a água dentro de cada calorímetro da fornalha utilizada

Assim, o numero de Nüsselt para o caso específico será:

$$Nu = \frac{D_h h_{\text{agua}}}{k} \quad (65)$$

e por tanto,

$$h_a = \frac{Nu k}{D_h} \quad (66)$$

Da mesma forma os números de Prandtl, Grashof e Reynolds, são dados para esta situação por:

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (67)$$

$$Gr = \frac{\alpha g T \rho^2 D_h^3}{\mu^2} \quad (68)$$

$$Re = \frac{\rho V D_h}{\mu} \quad (69)$$

Onde, C_p , μ , ρ e k são o calor específico, a viscosidade, a densidade e a condutividade da água nas condições do escoamento, g é aceleração da gravidade, T a temperatura média da água, V a velocidade do escoamento e α o coeficiente de expansão térmica.

Segundo (WEIL, 1976), para um espaço anular e diferenças de temperatura moderadas:

$$Nu = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{0,8} \left(Re Pr \frac{D_h}{L} \right)^{0,45} Gr^{0,05} \quad (70)$$

Onde L é a longitude de cada calorímetro.

Igualmente descreve outras equações desenvolvidas por vários autores para calcular o número de Nusselt, cada uma para condições diferentes do escoamento:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} \quad (71)$$

Que corresponde à equação de Colburn, aplicável inicialmente para gás, mas que também tem sido aplicada com sucesso em líquidos com $5000 < Re < 300000$

$$Nu = 5,8 + 0,02(Re Pr)^{0,8} \quad (72)$$

Para escoamento transversal o anular quando também intervém a condução, usada em reatores nucleares

$$Nu = 4,5 + 0,014(Re Pr)^{0,8} \quad (73)$$

Também para reatores nucleares e condições similares na faixa de $5000 < Re < 1000000$

$$Nu = 1,5 \left(Re Pr \frac{D_h}{L} \right)^{0,4} \quad (74)$$

Para líquidos em espaço anular com D_h e diferenças de temperatura pequenas.

Consequentemente, a partir das propriedades da água reportadas por (LEMMON;

MCLINDEN; FRIEND, 2011a) para as condições dos experimentos, o valor de $h_{\text{água}}$ foi calculado inicialmente a partir da equação (70), mas também das equações (71) a (74) o que gerou valores distintos para $h_{\text{água}}$ como aparece no Apêndice 7. Com os valores de $h_{\text{água}}$, o coeficiente global de transferência de calor (U), a condutividade do aço inoxidável 304 e os diâmetros interior e exterior da fornalha, calculou-se mediante a equação (49) $h_{\text{gás}}$ para cada calorímetro e teste realizado. Como exposto pelos resultados da tabela 66 (são apresentados os da glicerina bruta só, os demais aparecem no Apêndice 7) , advertiu-se que qualquer for o coeficiente de transferência de calor da água ($h_{\text{água}}$) utilizado para calcular $h_{\text{gás}}$, este sempre foi praticamente o mesmo e aproximadamente igual a U . Sendo que o coeficiente de transferência do gás ($h_{\text{gás}}$) calculado combina os mecanismos de transferência convectivo e radiativo.

De acordo com o descrito previamente, conclui-se que para as situações estudadas neste trabalho a transferência de calor desde a chama (ou gases quentes) para a água foi governada majoritariamente pelo gás. Então, a geometria da câmara ou padrão de escoamento da água não afeta de forma significativa a transferência de calor para a água. Certamente, dado que $h_{\text{gás}}$ inclui radiação e convecção, são estes os mecanismos que imperam no processo. Por tanto, a maior quantidade da energia recuperada foi devido à radiação e à convecção. Consequentemente:

$$U \approx h_{\text{gas}} \quad (75)$$

Tabela 66- Coeficientes de transferência de calor do gás de combustão para cada calorímetro nos testes com glicerina bruta

	$h_{\text{gás}}$ (kW/m ² .°C)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lambda=1,1399$												
hgas 1	0,0299	0,0495	0,0465	0,0265	0,0278	0,0299	0,0301	0,0314	0,0249	0,0255	0,0140	0,0112
hgas 2	0,0297	0,0491	0,0461	0,0263	0,0276	0,0295	0,0297	0,0309	0,0245	0,0251	0,0138	0,0111
hgas 3	0,0299	0,0494	0,0464	0,0264	0,0277	0,0298	0,0300	0,0313	0,0248	0,0254	0,0139	0,0112
hgas 4	0,0296	0,0490	0,0460	0,0262	0,0275	0,0293	0,0293	0,0306	0,0243	0,0249	0,0136	0,0110
hgas 5	0,0304	0,0510	0,0478	0,0269	0,0282	0,0304	0,0305	0,0319	0,0251	0,0258	0,0139	0,0112
$\lambda=1,2327$												
hgas 1	0,0360	0,0486	0,0336	0,0260	0,0280	0,0195	0,0190	0,0144	0,0150	0,0133	0,0108	0,0100
hgas 2	0,0369	0,0498	0,0342	0,0267	0,0286	0,0200	0,0196	0,0147	0,0153	0,0136	0,0111	0,0101
hgas 3	0,0366	0,0493	0,0340	0,0264	0,0284	0,0198	0,0193	0,0146	0,0152	0,0135	0,0109	0,0101
hgas 4	0,0369	0,0497	0,0342	0,0266	0,0285	0,0199	0,0195	0,0147	0,0153	0,0135	0,0110	0,0101
hgas 5	0,0364	0,0492	0,0339	0,0263	0,0283	0,0197	0,0192	0,0145	0,0151	0,0134	0,0108	0,0100
$\lambda=1,3843$												
hgas 1	0,0270	0,0411	0,0447	0,0243	0,0241	0,0327	0,0364	0,0247	0,0251	0,0229	0,0093	0,0058
hgas 2	0,0275	0,0413	0,0450	0,0244	0,0242	0,0328	0,0366	0,0247	0,0252	0,0229	0,0093	0,0058
hgas 3	0,0274	0,0412	0,0449	0,0243	0,0242	0,0328	0,0365	0,0247	0,0251	0,0229	0,0093	0,0058
hgas 4	0,0275	0,0413	0,0450	0,0244	0,0242	0,0328	0,0366	0,0247	0,0252	0,0229	0,0093	0,0058
hgas 5	0,0273	0,0413	0,0450	0,0244	0,0242	0,0328	0,0366	0,0247	0,0252	0,0229	0,0093	0,0058
$\lambda=1,9201$												
hgas 1	0,0243	0,0317	0,0296	0,0177	0,0144	0,0153	0,0124	0,0108	0,0040	0,0030	0,0027	0,0030
hgas 2	0,0247	0,0322	0,0300	0,0180	0,0146	0,0156	0,0126	0,0110	0,0040	0,0030	0,0027	0,0030
hgas 3	0,0246	0,0320	0,0299	0,0179	0,0145	0,0155	0,0125	0,0109	0,0040	0,0030	0,0027	0,0030
hgas 4	0,0247	0,0322	0,0300	0,0179	0,0145	0,0156	0,0126	0,0109	0,0040	0,0030	0,0027	0,0030
hgas 5	0,0245	0,0320	0,0298	0,0178	0,0145	0,0154	0,0125	0,0108	0,0040	0,0030	0,0027	0,0030

5.10. ANÁLISE DAS IMPLICAÇÕES ECONÔMICAS E AMBIENTAIS DO PROCESSO

As tabelas de 67 a 69 apresentam a comparação das emissões obtidas experimentalmente para os três combustíveis avaliados com as normas ambientais consideradas aplicáveis. No caso da combustão de glicerina isto é particularmente mais complexo pelo fato de não existirem ainda normas específicas para esta aplicação. Portanto,

no caso do Brasil a comparação foi feita com base na Resolução No. 382 de 2006 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA 382/2006), utilizando os limites estabelecidos para fontes de combustão fixas trabalhando com óleo diesel como combustível, e para o CO utilizou-se o limite mais restritivo estabelecido nesta norma para 3% v/v de O₂. Da mesma forma, os resultados também foram comparados com a Resolução 909 de 2008 do Ministério do Meio Ambiente Vivenda e Desenvolvimento Territorial da Colômbia (MAVDT 909/2008), neste caso a comparação foi feita com os limites estabelecidos para equipamentos de combustão externa novos, trabalhando com biomassa como combustível e com 11% de O₂.

Tabela 67- Comparação dos resultados das emissões de óleo diesel obtidos para $\lambda=1,2296$ com varias normas ambientais

Parâmetro	Resultado obtido neste estudo (% v/v)	Resultado obtido corrigido para 3,0% v/v de O ₂	Resultado obtido corrigido para 11% v/v de O ₂	(CONAMA 382/2006)	(MAVDT 909/2008)
CO (mg/Nm ³)	219,1	231,4	128,6	1300	-
NO _x (mg/Nm ³)	215,0	227,1	126,2	1600	350
SO ₂ (mg/Nm ³)	236,4	249,7	138,7	2700	500
MP (mg/Nm ³)	125,5	132,6	73,7	300	50

Tabela 68- Comparação dos resultados das emissões de glicerina bruta obtidos para $\lambda=1,2327$ com varias normas ambientais

Parâmetro	Resultado obtido neste estudo (% v/v)	Resultado obtido corrigido para 3,0% v/v de O ₂	Resultado obtido corrigido para 11,0% v/v de O ₂	(CONAMA 382/2006)	(MAVDT 909/2008)
CO (mg/Nm ³)	142,5	150,7	83,75	1300	-
NO _x (mg/Nm ³)	64	67	37	1600	350
SO ₂ (mg/Nm ³)	95,40	100,9	56,04	2700	500
MP (mg/Nm ³)	1663	1759	977	300	50

Tabela 69- Comparação dos resultados das emissões de glicerina loira obtidos para $\lambda=1,2478$ com varias normas ambientais

Parâmetro	Resultado obtido neste estudo (% v/v)	Resultado obtido corrigido para 3,0% v/v de O ₂	Resultado obtido corrigido para 11,0% v/v de O ₂	(CONAMA 382/2006)	(MAVDT 909/2008)
CO (mg/Nm ³)	192,4	193,1	107,3	1300	-
NO _x (mg/Nm ³)	121,0	121,5	67,48	1600	350
SO ₂ (mg/Nm ³)	35,4	35,49	19,72	2700	500
MP (mg/Nm ³)	10541	10581	5878	300	50

A comparação com as normas ambientais apresentada nas tabelas de 67 a 69, evidencia e confirma definitivamente que o problema a ser resolvido na combustão da glicerina bruta é o controle das partículas emitidas. Portanto, os limites estabelecidos para os outros parâmetros são plenamente satisfeitos.

Entretanto, para o caso da glicerina loira, além da exagerada quantidade de partículas emitidas, outro problema de alta significância que deverá ser resolvido é o da emissão potencial de importantes quantidades de ClO.

Alem disso, estes resultados mostram que o queimador desenvolvido neste estudo cumpriu com o propósito estabelecido, inclusive superando as expectativas iniciais, mas ainda assim, é suscetível para ser melhorado.

Outro ponto importante a ser discutido é o relacionado com a implicação da combustão da glicerina bruta sobre o efeito estufa. Com relação a isso, o presente trabalho afirma que a combustão adequada de glicerina bruta como meio alternativo de recuperação e aproveitamento de energia, contribui na redução do efeito estufa. Esta afirmação, é baseada no fato que a glicerina bruta utilizada neste estudo provém de uma fonte renovável de energia e portanto o balanço das emissões de CO₂ é neutro.

Conforme os resultados apresentados aqui, e tomando como referência o teste realizado na fornalha flamatubular para $\lambda=1,2296$ com óleo diesel (tab. 64) que é um combustível fóssil, observa-se que para um período de uma hora sob esta condição 4,186 kg de óleo diesel

geraram 47,474 kW, emitindo ao mesmo tempo 0,013 kg de CO e 13,567 kg de CO₂ (tab. 49), que supondo uma operação média diária da fornalha de 8 horas e 20 dias por mês, equivaleriam a 26048 kg de CO₂ por ano. Assim, se o diesel fosse substituído por glicerina bruta em combustão com $\lambda=1,2327$, essa mesma quantidade de energia seria produzida por 7,23 kg de glicerina bruta para o mesmo período de tempo, com a diferença de que se pouparia uma porção majoritária dos 26048 kg de CO₂ por ano, por ser a glicerina bruta uma fonte renovável de energia, isto é, com balanço de emissões de CO₂ próximo da neutralidade ou pelo menos significativamente inferior ao do óleo diesel. Isso, sem considerar que devido a que a glicerina bruta avaliada neste estudo provém do sebo bovino, também poderia contribuir, embora em menor forma, a diminuir a influencia negativa do metano emitido durante a cria de gado sobre o efeito estufa. Com o propósito de avaliar essa contribuição, deverá ser analisado o ciclo de vida global do processo de cria de gado em conexão com o do biodiesel de sebo bovino, e com o posterior aproveitamento energético da glicerina mediante combustão direta.

Neste ponto é fundamental esclarecer que algumas das afirmações realizadas na pagina anterior, não seriam aplicáveis à glicerina loira examinada nesta pesquisa, por ela apresentar o potencial de emitir quantidades relativamente altas de óxido de cloro, composto precursor de alguns poluentes atmosféricos que tem a capacidade de afetar negativamente a camada de ozônio.

Por outro lado, uma comparação econômica entre o óleo diesel, a glicerina bruta e a glicerina loira é apresentada na tabela 70 e nas figuras 86 e 87. Apenas com propósito informativo, são comparados os custos associados à produção de energia no sistema utilizado mediante os três combustíveis avaliados para uma condição de referência ($\lambda=1,23$). Os custos apresentados têm sido calculados ou estimados para uma batelada de 20 kg de combustível (80% da capacidade máxima do sistema) correspondente à carga usual máxima durante as operações. Estas informações são baseadas na percepção real de tempo e complexidade da sequência de operações e procedimentos realizadas pelos participantes desta pesquisa, visando sempre garantir a maior objetividade possível.

Particularmente, com relação às glicerinas, devido a que foram doadas pelas empresas produtoras para esta pesquisa, o custo por kilograma que aparece anotado na tabela 70 corresponde ao reportado por (OLEOLINE, 2011) para a glicerina com 80% de glicerol na região de Sul America, sendo que arbitrariamente também foi definido que o custo por

kilograma para a glicerina bruta corresponde à metade do preço reportado para a loira, porque a bruta não tem refinamento nenhum e no mercado internacional é considerada como de menor valor. Enquanto que para o óleo diesel utilizado neste trabalho, o custo indicado na tabela 70 corresponde ao preço de venda do fornecedor local. Do mesmo modo, para simplificar a análise considerou-se todos os combustíveis como colocados no local de uso final.

Estes resultados mostram que a produção de energia mediante combustão de glicerina bruta é respectivamente 61,5% e 58,4% mais barata que a produzida com óleo diesel e glicerina loira em condições técnicas semelhantes. Resultado muito significativo e interessante, embora haja a necessidade de realizar outras análises econômicas mais completos. No entanto, provavelmente o resultado apresentado na tabela 70, teria uma mudança significativa a favor do óleo diesel, se fossem considerados os custos associados aos equipamentos necessários para realizar o controle da emissão de partículas durante a combustão da glicerina, especialmente a loira, que poderia ser um filtro de mangas.

Tabela 70- Comparação dos custos associados da produção de energia para óleo diesel, glicerina bruta e loira

Item (Para uma batelada de 20 kg de combustível)	Custo para o óleo diesel (R\$/batelada)	Custo para a glicerina bruta (R\$/batelada)	Custo para a glicerina loira (R\$/batelada)
Compra do combustível	46,51	4,03	8,06
Energia para preaquecimento e manutenção de temperatura	1,33	2,00	2,00
Mão de obra por preaquecimento	0,49	0,99	0,99
Filtragem	0,49	0,49	0,49
Carga inicial	0,49	0,99	0,49
Carga final	0,49	0,49	0,49
Preaquecimento da câmara com gás	0,00	0,89	0,89
Limpeza e manutenção	0,59	0,89	0,89
Total (R/batelada de combustível)	50,42	10,79	14,33
Total (\$R/kg de combustível)	2,52	0,54	0,72
Total (\$R/kW)	0,213	0,082	0,197

Figura 85: Comparação dos custos associados à produção de energia para óleo diesel, glicerina bruta e loira para um teste de referencia

Figura 86: Comparação da energia real recuperada para um teste de referencia nos testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira

Igualmente interessante resulta o fato da recuperação real de 4,96 kW por kilograma de glicerina bruta e 2,52 kW/kg de loira. Isto comparado com outras alternativas de aproveitamento da energia da glicerina que estão sendo pesquisadas, revela um grande potencial. (VIANA, 2011) estudou a produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel em um reator anaeróbio. Segundo esta pesquisa, o potencial energético é produzir 0,426 m³ de CH₄/kg de glicerina que são traduzidos em 0,16 kW/kg de glicerina, mas experimentalmente a produção obtida foi de 0,221 m³ de CH₄/kg de glicerina, o que equivale

a 0,083 kW/kg de glicerina. Certamente, os resultados mostrariam que pela via da combustão direta seria possível recuperar da glicerina bruta, 59 vezes mais energia que pela rota de conversão a biogás, mas sem dúvida, esta grande diferença está associada com uma diferença também grande nas velocidades de ocorrência dos processos respectivos.

Conclusões e Sugestões

6.1. CONCLUSÕES

6.1.1. DE CARÁTER GERAL

Conforme os resultados no presente estudo, o aproveitamento energético da glicerina bruta mediante combustão direta é técnica, ambiental e economicamente viável.

A aparência física da glicerina loira, sugeria um melhor papel desta na combustão, do que a glicerina bruta, mas os resultados demonstraram que não é adequado avaliar, ou até mesmo estimar, o desempenho de um combustível apenas com base em suas características físicas.

O aproveitamento energético da glicerina bruta avaliada no presente estudo mediante combustão direta, é recomendável no ponto de vista econômico e ambiental, desde que sejam adotados os controles necessários para evitar ou diminuir até limites aceitáveis a emissão de partículas.

No caso da glicerina loira, os controles referidos na conclusão anterior deveram ser mais rigorosos, por quanto sua emissão de partículas é até cinco vezes superior do que a glicerina bruta e ainda tem o potencial de emitir altas concentrações de ClO, que podem causar efeitos negativos na camada de ozônio.

O queimador desenvolvido neste estudo cumpriu com o propósito estabelecido, inclusive superando as expectativas iniciais.

A produção de energia mediante combustão direta de glicerina bruta foi

respectivamente 61% e 58% mais barata do que com o óleo diesel e glicerina loira em condições técnicas semelhantes.

Uma condição chave, e provavelmente o aspecto mais importante na combustão de glicerina bruta é o pré-aquecimento.

6.1.2. SOBRE OS ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os dois tipos de glicerina estudados têm potencial abrasivo e eletricamente condutivo, sendo que o da glicerina loira é significativamente maior devido a sua elevada concentração de cloreto de sódio, oxigênio e outras sais.

O poder calorífico da glicerina bruta avaliada nesta pesquisa é comparável a do etanol e superior a do metanol.

A análise termogravimétrica da glicerina bruta mostra que no seu processo de decomposição existem quatro fases de perda de massa claramente diferenciadas. A principal correspondente a 67,6%, atribuível à decomposição do conteúdo de glicerol e com ocorrência entre 125°C e 345°C, no entanto, a última terminou em 944°C, evidenciando altos requerimentos energéticos para sua decomposição total.

A curva de perda de massa para a decomposição térmica da glicerina loira mostra uma aparência semelhante a do glicerol USP (99,9% puro), embora apresentando-se em três fases a diferença de uma do glicerol, sendo a primeira e a última de magnitude significativamente menor que a segunda (80% de perda de massa) que terminou em torno dos 253°C, o que mostra um menor nível de energia requerido do que a glicerina bruta para sua decomposição básica.

A decomposição do glicerol USP (99,9% puro) se desenvolveu monofasicamente e terminando aos 255°C.

A glicerina bruta e loira no ponto de vista reológico tem comportamento newtoniano. É claro que no caso da glicerina bruta, a temperatura do preaquecimento desta deve ser superior a 90°C, para garantir uma viscosidade inferior a 30 mPa.s ou cP, a partir da qual os equipamentos como o bico atomizador do queimador e a bomba utilizada encontrassem dentro da faixa de trabalho.

A energia de ativação obtida a partir de dados reológicos não tem o mesmo significado físico que aquela obtida a partir da termogravimetria. Concluiu-se que a energia de ativação calculada a partir dos dados reológicos (ou energia de ativação reológica) é a mínima energia que deve ser aportada (em termos de aumento de temperatura) para que o material comece a fluir, no entanto, a calculada a partir dos dados termogravimétricos representa a energia mínima necessária para iniciar a reação de decomposição térmica.

Certamente, a maior energia de ativação aparente da glicerina bruta com relação a da glicerina loira e a do óleo diesel, significa que sua viscosidade é mais afetada pela temperatura e precisa de maior energia que estes para fluir e para sua decomposição térmica. Em outras palavras, sua combustão é mais difícil e do mesmo modo será mais difícil manter sua chama estável.

O pré-aquecimento até o ponto de avermelhamento da câmara do queimador atua para a ignição em forma similar a um catalisador para uma reação química ordinária, reduzindo a energia de ativação que a faísca ou fonte de ignição deve fornecer para que o processo aconteça. O anterior, é equivalente a dizer que o pré-aquecimento da câmara fornece uma parte importante da energia que a glicerina bruta precisa para entrar em combustão de forma estável.

A glicerina bruta queimou com chama amarela intensa de grande volume, boa estabilidade, reduzida fumaça em condições adequadas de ar e manifestando pouca ou nenhuma tendência a subir.

A glicerina loira queimou com chama amarela intensa de moderado volume, aceitável estabilidade e maior fumaça que a glicerina bruta.

6.1.3. SOBRE O BALANÇO DE MASSA

No balanço de massa, as diferenças entre as entradas e saídas para os testes realizados com óleo diesel foram no máximo de 0,529%, 0,779% para os realizados com glicerina bruta e 4% para os realizados com glicerina loira. Estas diferenças são satisfatórias considerando que variações de até 5% são usualmente aceitáveis.

6.1.4. SOBRE AS EMISSÕES

As emissões da combustão da glicerina bruta são favoravelmente comparáveis com as do óleo diesel, exceto no caso do material particulado, que superou em varias vezes a quantidade emitida por este. No caso das emissões produzidas pela combustão da glicerina loira, observou-se uma elevada emissão de partículas superior por mas de cinco vezes à da glicerina bruta e da mesma forma encontrou-se um alto potencial de emissão de óxido de cloro (ClO).

Os resultados experimentais se ajustaram de forma apropriada aos obtidos teoricamente e são consistentes com o balanço de massa, especialmente no caso da glicerina bruta e do óleo diesel, sendo as diferenças observadas na maioria dos casos inferiores a 5%, exceto no caso do SO₂.

O óleo diesel teve melhor comportamento e estabilidade em torno do coeficiente de excesso de ar de 1,23, no entanto, no caso da glicerina bruta e loira isto foi observado para valores de λ entre 1,23 e 1,39. Isso, significa que a combustão de glicerina tenda a demandar coeficientes de excesso de ar relativamente altos para manter uma boa estabilidade da chama, embora estequiometricamente, seja necessária uma menor quantidade de ar do que o óleo diesel.

As emissões de CO, NO_x, SO₂ e HCT da glicerina bruta foram em média 39%, 75%, 69% e 38% respectivamente menores do que as do óleo diesel. Entretanto, as emissões da glicerina loira, com exceção das partículas e o oxido de cloro, também foram menores do que as registradas para o óleo diesel

Em termos de kg emitidos/kW de energia recuperada, as emissões são praticamente as mesmas, para todos, com uma leve vantagem a favor da glicerina bruta.

As emissões da combustão da glicerina loira aparentemente representam um problema sério por apresentar uma grande quantidade de material particulado emitido e pelo potencial de emitir altas concentrações de ClO, gás que de fato poderia contribuir ao efeito estufa pelo cloro que possui.

É provável que as significativas diferenças na emissão de poluentes entre a glicerina bruta e o óleo diesel, seja devido principalmente a maior quantidade de oxigeno da glicerina.

Os importantes níveis de partículas emitidos pela glicerina bruta e em maior quantidade pela glicerina loira foram consequentes com a concentração de cinzas da glicerina bruta e com a alta concentração de sais da glicerina loira. Estes sais são formadas durante o processo do biodiesel e correspondem principalmente ao cloreto de sódio, sulfato de sódio e fosfato de sódio.

No desenvolvimento futuro do processo da combustão de glicerina bruta e loira é imperativo fazer um controle eficiente das emissões de material particulado.

As emissões obtidas neste estudo para a combustão de glicerina bruta e loira são, na sua maior parte, comparáveis às obtidas nos outros três estudos identificados sobre esta matéria, embora tratou-se de glicerinas de origens diferentes.

A concentração medida de acroleína no presente trabalho no gás de combustão da glicerina bruta foi 214 ppbv, resultado inferior mesmo antes de sair da chaminé ao valor do LOAEL da EPA para esta substância. Desta forma, conforme este e outros limites além da alta diluição sofrida pelos poluentes gasosos, depois da saída da chaminé, a emissão de acroleína durante a combustão adequada de glicerina bruta derivada do sebo bovino, aparentemente não representa perigo para a população.

Os resultados não revelam de forma contundente a existência de um maior potencial mutagênico nos gases de Combustão da glicerina bruta que nos do óleo diesel. Portanto, dos três testes realizados, os dois primeiros mostraram que não existia uma diferença estatisticamente significativa entre os dois combustíveis, entretanto, o terceiro revelou que a glicerina bruta provocou 33 mutações/1000 pelos estaminais versus 22 do óleo diesel. De tal forma que uma afirmação mais adequada para esses resultados é que os gases de combustão da glicerina bruta têm um potencial mutagênico comparável aos do óleo diesel.

6.1.5. SOBRE O BALANÇO DE ENERGIA E A TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Todas as chamas dos combustíveis avaliados foram do tipo difusivo e as máximas temperaturas atingidas com glicerina bruta foram comparáveis com a do diesel, mas sempre menores.

Para todos os testes apresentados, a temperatura máxima foi registrada sempre no primeiro calorímetro, entre 0 e 0,3028 m do queimador. Assim, como esperado encontrou-se

que as maiores temperaturas do gás corresponderam aos coeficientes de excesso de ar mais próximos à condição estequiométrica.

A maior quantidade de calor recuperado se registrou sempre no segundo calorímetro, a uma distancia desde o queimador próxima à raiz quadrada do diâmetro interior da fornalha em metros. Situação que concordou com a literatura.

A eficiência térmica obtida durante a combustão da glicerina bruta (78% em média), foi 4% maior do que a obtida para o óleo diesel e 11% do que a atingida nos testes com glicerina loira. Isto mostra uma leve vantagem a favor da glicerina bruta no processo de transferência de calor, provavelmente associado entre outros aspectos à cor amarela intensa da chama de glicerina bruta, no entanto, a transferência de calor no processo com glicerina loira, provavelmente foi diminuída ou afetada pela significativa quantidade de partículas emitidas, que formam uma barreira e atuam contra a transferência de calor.

Na fornalha utilizada, 50% do calor é recuperado nos dois primeiros calorímetros, e 97% até o nono calorímetro. Igualmente a partir desse ponto a energia disponível, especialmente a contida como calor sensível no gás de combustão, demonstrou ser pequena, portanto a utilidade dos três últimos calorímetros no ponto de vista da recuperação de energia é questionável.

De todas as perdas de energia identificadas na fornalha utilizada, a relacionada com a saída dos gases de combustão quentes foi a maior, representando em média 83% do total identificado, portanto, claramente a temperatura de saída dos gases deveria ser sempre otimizada. Do mesmo modo, os resultados para as perdas identificadas, indicam que as perdas de energia associadas ao poder calorífico do CO emitido, à radiação emitida pela parede exterior da fornalha para a vizinhança, ao calor perdido por convecção desde a superfície exterior da fornalha e ao combustível não queimado, são desprezíveis.

Embora a eficiência média atingida, especialmente no caso da glicerina bruta, tenha sido suficientemente boa, as perdas não identificadas foram relativamente altas. É altamente provável que pelo menos uma importante proporção destas perdas tenha correspondido à energia utilizada no avermelhamento da câmara do queimador. Outras causas prováveis, podem ter sido os ruídos e vibrações produzidos pelo queimador, quantidades não medidas de metano, hidrogênio ou umidade no gás de saída, o calor sensível da cinza e partículas emitidas, entre outras.

Os coeficientes globais médios para a os testes realizados com óleo diesel, glicerina bruta e loira na fornalha flamotubular utilizada foram 0,027 kW/m².°C, 0,029 kW/m².°C e 0,024 kW/m².°C respectivamente.

Para as situações estudadas neste trabalho, a transferência de calor desde a chama (ou gases quentes) para a água foi governada majoritariamente pelo gás. Dito de outra forma, a geometria da câmara ou padrão de escoamento da água não afetou de forma significativa a transferência de calor para a água. Certamente, dado que $h_{\text{gás}}$ inclui radiação e convecção, são estes os mecanismos que imperam no processo. Portanto, a maior quantidade da energia recuperada foi devida à radiação e à convecção. Consequentemente:

$$U \approx h_{\text{gas}}$$

6.1.6. SOBRE AS IMPLICAÇÕES ECONÔMICAS E AMBIENTAIS

A comparação com a Resolução No. 382 de 2006 do Conselho Nacional de Meio Ambiente do Brasil (CONAMA 382/2006) e com a Resolução 909 de 2008 do Ministério do Meio Ambiente Vivenda e Desenvolvimento Territorial da Colômbia (MAVDT 909/2008) confirma definitivamente que o problema a ser resolvido na combustão da glicerina bruta é o controle das partículas emitidas, portanto os limites estabelecidos para os outros parâmetros são plenamente satisfeitos.

Para a glicerina loira, além da exagerada quantidade de partículas emitidas, outro problema de alta significância que deve ser resolvido é o da emissão, potencial de importantes quantidades de ClO.

A combustão adequada de glicerina bruta como meio alternativo de recuperação e aproveitamento de energia, contribui para a redução do efeito estufa. Com base no fato que a glicerina bruta utilizada neste estudo é oriunda de uma fonte renovável de energia e portanto, o balanço das emissões de CO₂ é neutro.

Se a quantidade de óleo diesel que gera 47,474 kW no equipamento de combustão utilizado neste estudo, fosse substituída pela quantidade de glicerina bruta que gera a mesma quantidade de energia no mesmo equipamento, seria poupada a emissão de aproximadamente 26048 kg de CO₂ por ano por ser a glicerina bruta uma fonte renovável de energia isto é, com balanço de emissões de CO₂ próximo da neutralidade ou pelo menos

significativamente inferior ao do óleo diesel. Isso sem considerar que devido a que a glicerina bruta avaliada neste estudo provém do sebo bovino, também poderia contribuir, indiretamente, a diminuir a influencia negativa do metano emitido durante a cria de gado sobre o efeito estufa. Com o propósito de avaliar essa contribuição, deverá ser analisado o ciclo de vida global do processo de cria de gado em conexão com o do biodiesel de sebo bovino, e com o posterior aproveitamento energético da glicerina mediante combustão direta.

A produção de energia mediante combustão de glicerina bruta é respectivamente 61,5% e 58,4% mais barata que a produzida com óleo diesel e glicerina loira em condições semelhantes. Resultado muito significativo e interessante, embora haja necessidade de realizar outras análises econômicos mais completos.

A recuperação real de energia foi 4,96 kW por kilograma de glicerina bruta e 2,52 kW/kg de glicerina loira.

Quando comparados o resultados obtidos no presente trabalho com os reportados por (VIANA, 2011) conclui-se que pela via da combustão direta é possível recuperar da glicerina bruta 59 vezes mais energia que pela rota da conversão de glicerina a biogás.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A utilização do pré-aquecimento até o ponto de avermelhamento da câmara do queimador para favorecer a combustão da glicerina, tem um custo provavelmente alto no ponto de vista energético. Isso, devido a que a energia desse avermelhamento não foi recuperada, o que de fato acrescenta perdas energéticas no sistema. Portanto, recomenda-se no futuro providenciar ações para evitá-la. Sem dúvida, uma delas deverá ser o isolamento térmico do queimador.

Uma pesquisa deveria ser realizada para o desenvolvimento de um sistema de controle efetivo das partículas emitidas durante a combustão da glicerina bruta e loira.

A caracterização físico-química e identificação das espécies presentes nas partículas emitidas durante a combustão da glicerina, deveria ser avaliada com maior profundidade, especialmente considerando a informação que esta pesquisa poderia aportar para o avanço da tecnologia de combustão deste material.

A fim de estabelecer o potencial mutagênico definitivo dos gases de combustão da glicerina bruta, pesquisas adicionais de caráter biológico devem ser realizadas juntamente com a medição de dioxinas e furanos.

Dados os resultados desta pesquisa, a gasificação da glicerina bruta também se vislumbra como uma alternativa interessante para recuperar energia deste material, a qual também deve ser avaliada e comparada com a combustão direta.

É necessário realizar estudos adicionais comparativos mais formais sobre os custos associados à combustão direta de glicerina bruta.

Referências Bibliográficas

- ABNT (2002). Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 12026: Veículos rodoviários automotores leves: determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidas no gás de escape, por cromatografia líquida – Método DNPH. Rio de Janeiro
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; HARYANTO, A. (2008). Hydrogen production from glycerol by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy** v.33, p.1097-1100.
- AGARWAL, G. (1990). Glycerol. **Advances in Biochemistry**, v.41, p.95-128.
- ALTMAN, I.S. (1999). On heat transfer between nanoparticles and gas at high temperatures. **Journal of Aerosol Science**, v.30, Supplement 1, n.0, p.S423-S424.
- AMOORE, J.E.; HAUTALA, E. (1983). Odor as an air to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. **Journal of Applied Toxicology**, v.3, n.6, p.272-290.
- ANNARATONE, D. (1983). Fire Tube Boiler Heat Peak Flux. **Sul Flusso Di Picco Nelle Caldaie a Tubi da Fumo**, v.37, n.4, p.79-86.
- ARDNT, U.; SCHWEIZER, B. (1991). The use of bioindicator for environmental monitoring in tropical and subtropical country. **Biological Monitoring**, p.199-298.
- ARRUDA, P.; RODRIGUES, R.; FELIPE, M. (2006). Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, n.26, p.52-62.
- ARUMUGAM, N. et al. (1997). Effects of acrolein on rat liver antioxidant defense system. **Indian Journal of Experimental Biology**, v.35, n.12, p.1373-1374.
- ATSDR (1990). Toxicological Profile for Acrolein. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).U.S. Department of Health and Human Services.**
- BASTOS, M. et al. (2003). Thermodynamic properties of glycerol Enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solutions in water at

- 288.15, 298.15, and 308.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.20, p.1353-1359.
- BATISTA, F. (2007). Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel. **Gazeta Mercantil**.
- BOHON, M.D. et al. (2010). Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.33, n.2, p.2717-2724.
- BONDIOLI, P. (2003). From Oilseeds to Industrial Products: Present and near future of oleochemistry. **Italian Journal of Agronomy**, v.7, n.7, p.129-135.
- BONET, J. et al. (2009). Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. **Food and Bioproducts Processing**.
- CHANDER, S.; RAY, A. (2005). Flame impingement heat transfer: A review. **Energy Conversion and Management**, v.46, p.2803-2837.
- CHEN, R. (1989). The role of the recirculation vortex in improving fuel-air mixing within swirling flames. **Symposium(International) on Combustion, 22 nd, Seattle, WA**, p.1989.
- CHEN, R. et al. (1990). A comparison of bluff-body and swirl-stabilized flames. **Combustion Science and Technology**, v.71, p.197-217.
- CHERVINSKY, A.; TIMNAT, Y.M. (1967). **Effect of swirl on flame stabilization**. Haifa: Technion-Israel Institute of Technology, Department of Aeronautical Engineering.
- CHUN, S.; YOO, B. (2004). Rheological behavior of cooked rice flour dispersions in steady and dynamic shear. **Journal of food engineering**, v.65, n.3, p.363-370.
- CLAYPOLE, T.; SYRED, N. (1981). The effect of swirl burner aerodynamics on NO_x formation. **Symposium (International) on Combustion**, v.18, n.1, p.81-89.
- DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, S.B.A. (2010). **DIPPR Project 801**. Disponível em: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1187>. Acesso em: 10 Mai.2011.
- DEWOSKIN, R.S. et al. (2003). **Toxicological Review of Acrolein**. Washington D.C.: EPA.
- DOU, B. et al. (2009). Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, v.100, n.9, p.2613-2620.
- DRAMINSKI, W.; EDER, E.; HENSCHLER, D. (1983). A new pathway of acrolein metabolism in rats. **Archives of Toxicology**, v.52, n.3, p.243-247.
- E. BAUKAL, C.; E. SCHWARTZ, R. (2001). **The John Zink combustion handbook**. Boca Raton, FL: CRC Press.
- EGLE JR, J.L. (1972). Retention of inhaled formaldehyde, propionaldehyde, and acrolein in

- the dog. **Archives of Environmental Health**, v.25, n.2, p.119-124.
- EL-MAHALLAWY, F.; HABIK, S.E.-D. (2002). **Fundamentals and Technology of Combustion**. First Edition. Amsterdam: Elsevier.
- ENERS (2010). Production of Biodiesel in the world: 2007, 2008, 2009. **Biofuels Plataform, Energy Concept, Lausane-Switzerland 2010**, v.1, p.1-3.
- ENVIRONMENT-CANADA (2000). Priority Substances List Assessment Report: Acrolein. . **Canadian Environment Protection Act, 1999**, v.1, n.1.
- EPA (2003). Toxicological Review of Acrolein. **United States Environmental Protection Agency**, v.1, n.1, p.1-106.
- FEIKEMA, D.; CHEN, R.; DRISCOLL, J. (1990a). Enhancement of flame blowout limits by the use of swirl. **Combustion and Flame**, v.80, n.2, p.183-195.
- _____. (1990b). Enhancement of flame blowout limits by the use of swirl. **Combustion and Flame**, v.80, n.2, p.183-195.
- FERON, V.J. et al. (1978). Repeated exposure to acrolein vapour: Subacute studies in hamsters, rats and rabbits. **Toxicology**, v.9, n.1-2, p.47-57.
- FONSECA, P. et al. (2009). Glycerol Valorization: New biotechnological routes. **Food and Bioproducts Processing**, v.87, n.87, p.179-186.
- FOX, R.W.; MCDONALD, A.T. (1995). **Introdução a mecânica dos fluidos**. Quarta edição Rio de Janeiro: LTC-Livros Tecnicos e Cientificos Editora S.A.
- GARTI, N.; ASERIN, A.; ZAIDMAN, B. (1981). Polyglycerol Esters: Optimization and techno-economic evaluation. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.58, p.878-883.
- GHILARDUCCI, D.P.; TJEERDEMA, R.S. (1995). Fate and effects of acrolein. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, v.144, p.95-146.
- GLAZE, W.H.; KOGA, M.; CANCELLA, D. (1989). Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. **Environmental Science and Technology**, v.23, n.7, p.838-847.
- GRIFFITHS, J.F.; BARNARD, J.A. (1995). **Flame and Combustion**. 3th. Glasgow: John Wiley & Sons, Ltd.
- GUIMARÃES, E.T. et al. (2000). Detection of the genotoxicity of air pollutants in and around the city of Sao Paulo (Brazil) with the Tradescantia-micronucleus (Trad-MCN) assay. **Environmental and Experimental Botany**, v.44, n.1, p.1-8.
- HADVIG, S. (1970). Gas emissivity and absorptivity: A thermodynamic study. **Journal of the Institute of Fuel**, v.43, p.129-135.

- HARTSHORNE, H. (1865). **A Monograph on glycerin and its uses**. Philadelphia: World Public Library Association.
- HENARD, M.C. (2007). **Impacts on Oilseed Industry Following Biofuel Boom**. Disponível em: <<http://www.theinnovationgroup.com/chemprofiles/glycerin.htm>>. Acesso em: 24 Mar. 2011.
- HESS, B.W. (2007). Value of Crude Glycerin for Ruminant Livestock. **Journal of University of Wyoming**, p.1-7.
- HIRAI, E.Y. (2009). **Estudo Comparativo das emissões de aldeídos originados pelo veículo a diesel com o uso de óleo diesel comercial, biodiesel e suas misturas**. 1-127 pp. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo., São Carlos, 2009.
- HSDB (2003). Acrolein. **Hazardous Substances Data Bank (HSDB)**. National Library of Medicine (NLM). , v. Disponível em: <http://sis.nlm.nih.gov/Tox/ToxMain.html>. Acesso em: 26 Nov. 2010.
- HUANG, Y.; YANG, V. (2005). Effect of swirl on combustion dynamics in a lean-premixed swirl-stabilized combustor. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.30, n.2, p.1775-1782.
- HUNT, J.A. (1999). A short history of soap. **Pharmaceutical Journal**, v.263, p.985-989.
- IARC (1995). Acrolein. **International Agency for Research on Cancer (IARC) Monograph Eval Carcinog Risks Hum** v.63, p.337-372.
- IEA (2004). Biofuel for transportation: An international perspective. **International Energy Agency Report**, v.1, n.1, p.167-169.
- IUPAC (1980). Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: Glycerines, Pure and Applied Chemical. v.54, p.1939-1954.
- IUWATA, K.; UEBORI, M.; YAMASAKI, Y. (1979). Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v.17, n.5, p.264-268.
- JCGM (2010). **Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement**. First Edition. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM).
- JOHNSON, D.; TACONI, K. (2007). The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v.26, p.338-348.
- KAYA, A.; BELIBAGLI, K. (2002). Rheology of solid Gazantep Pekmez. **Journal of food engineering**, v.54, n.3, p.221-226.
- KLUMPP, A. et al. (2002). EuroBionet: A Pan-European biomonitoring Network for Urban

- Air Quality Assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v.9, n.3, p.199-203.
- KOCH, C. et al. (2010). Determination of activation Energy for animal fat and crude glycerol using thermogravimetric analysis. In: 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2010, Uberlandia, Brazil. Uberlandia, Brazil: ABCM.
- LANGE, N.A.; FORKER, G.M. (1952). **Handbook of chemistry**. Sandusky, Ohio: Handbook Publishers.
- LEMMON, E.W.; MCLINDEN, M.O.; FRIEND, D.G. (2011a). **Thermophysical Properties of Fluid Systems**. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology.
- LEONARDOS, G.; KENDALL, D.; BARNARD, N. (1969). Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. . **Journal of Air Pollution Control Association**, v.19, n.2, p.91-55.
- LINAK, W.; MILLER, A.C.; WENDT, J. (2000). Fine particle emissions from residual fuel oil combustion: characterization and mechanisms of formation. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.28, n.2, p.2651-2658.
- LYON, J.P. et al. (1970). Repeated and continuous exposure of laboratory animals to acrolein. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.17, n.3, p.726-732.
- MA, F.; HANNA, M.A. (1999). Biodiesel Production: A review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15.
- MA, T.H. et al. (1994). Tradescantia stamen hair mutation bioassay. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v.310, n.2, p.211-220.
- MANEELY, T. (2006). Glycerin Production and Utilization. **Biodiesel one day course: From field to fuel** v.1, p.1-17.
- MANTOVANI, H.C. (2006). Aproveitamento da Glicerina no Agronegócio. **IV Seminário Internacional do Agronegócio Bioenergia e Mercado de Carbono**, p.1-27.
- MATURANA, A. (2008). Colombia Biodiesel: Lo ambiental, lo social y lo economico. **UMB Informa / El Periodico**, v.1, n.1, p.1-12.
- MATURANA, A.Y.; PAGLIUSO, J.D. (2011). Thermal decomposition behavior of gross glycerin. In: Proceedings of the 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal, Brazil. Natal, Brazil: ABCM.
- MAVDT (2008). Resolução 909 de 2008: Pela qual se estabelecem as normas e limites máximos de emissão admissíveis para poluentes atmosféricos provenientes de fontes fixas. **Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia (MAVDT)**.

- MAZAK, D.T. et al. (2010). Evaluation of mutagenic potential from emissions of direct combustion of diesel in flame tube furnace through TRAD-SH assay. In: 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2010, Uberlandia, MG, Brazil. Uberlandia, MG, Brazil: ABCM. p.1-9
- MEN (2010). Boletim Mensal de Energia: Dezembro de 2010 **Ministerio de Minas e Energia do Brasil, Departamento de Planejamento Energetico**, v.1, n.12/2010, p.1-2.
- MERCK-INDEX (1992). The merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals : by S. Budavari (Ed.), Merck and Co. Inc., Rahway, NJ, 1992, 11th edn., ISBN 911910-28-X, 2274 pp.23. **The merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals** p.23.
- METZGER, B. (2007). **Glycerol Combustion**. 1-53 pp. Dissertation (Master of Science) - North Carolina State University, Raleigh, 2007.
- MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N. (2006). **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 5th. New Jersey: John Wiley and Sons.
- _____. (2006). **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5th. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
- MORRISON, L. (1994). **Glycerol In: Encyclopedia of Chemical Technology** New York: Wiley and Sons.
- MULLINGER, P.; JENKINS, B. (2008). **Industrial and Process Furnaces: Principles, design and operation**. Firts Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- NAIK, S. et al. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.2, p.578-597.
- O'DRISCOLL, C. (2007). Seeking a new role for glycerol. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v.1, n.1, p.7.
- OLEOLINE (2005). Glycerine Market Report 2005. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, n.71, p.1-30.
- _____. (2006). Refined Glycerine Market Prices: 30 June 2006. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, p.1-1.
- _____. (2010a). Crude Glycerine Market Prices: 2 August 2010. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, p.1-1.
- _____. (2010b). Crude Glycerine Market Prices: 5 July 2010. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, p.1-1.
- _____. (2010c). Crude Glycerine Market Prices: 30 August 2010. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, p.1-1.

- _____. (2010d). Glycerine Market Prices: 16 August 2010. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, p.1-1.
- _____. (2011). Crude Glycerine Market Prices: 31 December 2010. **Oleoline: The Independent Oleo Reporter**, p.1-1.
- OLIVEIRA, D.D.S. (2005). **Avaliação do potencial mutagênico dos poluentes presentes na exaustão de motor diesel por meio do bioensaio Trad-SH**. 53 pp. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- OLSON, E.O. (2007). Fuel Nozzles for Oil Burners: Technical Aspects of Applications. **Delavan Fuel Metering Products Operation**, p.1-11.
- PAGLIARO, M. et al. (2007). From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, v.46, n.24, p.4434-4440.
- PAGLIARO, M.; ROSSI, M. (2010). **Future of Glycerol**. 2nd edition. London: Royal Society Of Chemistry.
- PAGLIUSO, J.D. (1984). **Combustíveis e Combustão**. São Carlos: EESC/USP. Apostila.
- PAHL, G. (2008). **Biodiesel: Growing A New Energy Economy**. Second Edition. White River Junction, Vermont: Chelsea Green Publishing Company.
- PARENT, R.A.; CARAVELLO, H.E.; HARBELL, J.W. (1991). Gene mutation assay of acrolein in the CHO/HGPRT test system. **Journal of Applied Toxicology**, v.11, n.2, p.91-95.
- PARENT, R.A.; CARAVELLO, H.E.; LONG, J.E. (1992). Two-year toxicity and carcinogenicity study of acrolein in rats. **Journal of Applied Toxicology**, v.12, n.2, p.131-139.
- PATZER, R. et al. (2007). Stack emissions evaluation: Combustion of crude glycerin and yellow grease in an industrial fire tube boiler. **Agricultural Utilization Research Institute**, v.1, n.1, p.1-10. Disponível em <<http://www.auri.org/research/Glycerin%20Report%20Final.pdf>>. Acesso em: 14 Mai. 2011.
- PAUL, S.; PAUL, M. (2010). Radiative heat transfer during turbulent combustion process. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v.37, n.1, p.1-6.
- QUINTELLA, C. (2010). Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria: Uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v.32, n.3, p.793-808.
- REHM, H. (1988). Microbial production of glycerol and other polyols. **Biotechnology**, v.6B, p.52-64.
- ROSE, J.W.; COOPER, J.R. (1977). **Technical Data on Fuel**. 7th edition. Edinburgh: The

British National Committee.

SALVI, G. (1975). **La Combustion**. Segunda Edicion. Madrid: Editorial Dossat S.A.

SARAVACOS, G.D. (1970). Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. **Journal of Food Science**, n.35, p.122-125.

SDA (2000). Why glycerin USP? **Soap and Detergent Association Report, Washington D.C.**

SEAMAN, V.; CHARLES, M.; CAHILL, T. (2006). A sensitive method for the quantification of acrolein and other volatile carbonyls in ambient air. **Analytical Chemistry**, v.78, p.2405-2412.

SLINN, M. et al. (2008). Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v.99, n.13, p.5851-5858.

SOARES, R.; SIMONETTI, D.; DUMESIC, J. (2006). Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. **Angewandte Chemie**, v.118, n.24, p.4086-4089.

SOUZA, G. et al. (2009). Evaluation of the performance of biodiesel from waste vegetable oil in a flame tube furnace. **Applied Thermal Engineering**, v.29, n.11-12, p.2562-2566.

STRIUGAS, N. et al. (2008). Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation. **energetika**, v.54, n.3, p.5-12.

SYRED, N.; BEER, J. (1974). Combustion in swirling flows: a review. **Combustion and Flame**, v.23, n.2, p.143-201.

TAHERZADEH, J.; ADLER, L.; LIDÉN, G. (2000). Strategies for enhancing fermentative production of glycerol: A review. **Enzyme and Microbial Technology**, v.31, p.53-66.

TANGIRALA, V.; CHEN, R.H.; DRISCOLL, J.F. (1987). Effects of heat release and swirl on the recirculation within swirl-stabilized flames. **Combustion Science and Technology**, v.51, p.75-95.

TANGIRALA, V.; DRISCOLL, J. (1988). Temperatures within non-premixed flames: effects of rapid mixing due to swirl. **Combustion Science and Technology**, v.60, n.1, p.143-162.

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

USDA (2008). GAIN Report **United States Department of Agriculture: Foreign Agricultural Service**, v.1, n.E48063, p.1-27.

USSEC (2007). Glycerin Market Analysis. **U.S. Soybean Export Council Report**, v.1, n.1, p.1-35.

- V.TANGIRALA, R.H.C.J.F.D. (1987). Effects of heat release and swirl on the recirculation within swirl-stabilized flames. **Combustion Science and Technology**, v.51, p.75-95.
- VIANA, M.B. (2011). **Produção de biogas a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- WANG, Z. et al. (2001). Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, v.19, p.201-223.
- WEBER-TSCHOPP, A. et al. (1977). Experimentally induced irritating effects of acrolein on men. **Experimentelle Reizwirkungen Von Akrolein auf den Menschen**, v.40, n.2, p.117-130.
- WEIL, L. (1976). **Transmision del Calor** Barcelona: Editorial Labor S.A.
- WERPY, T. et al. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass. **Report of the United States Department of Energy**, v.1.
- WORLD-BANK (1998a). Pollution Prevention and Abatement Handbook: Carbon Monoxide. **World Bank Group**, v.1, n.1, p.1-4.
- _____. (1998b). Pollution Prevention and Abatement Handbook: Nitrogen Oxides. **World Bank Group**, v.1, n.1, p.1-4.
- _____. (1999). Pollution Prevention and Abatement Handbook: Toward Cleaner Production. **The International Bank for Reconstruction and Development: The World Bank, Washington D.C.**, v.1.
- YONG, K. et al. (2001). Characterization of glycerol residue from a palm kernel oil methyl ester plant. **Journal of Oil Palm Research**, v.13, n.2, p.1-6.

APÊNDICES

APÊNDICE 1: PROCEDIMENTO DE OPERAÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

PROCEDIMENTO OPERATIVO PADRÃO CÓDIGO: ITP – 002	EDIÇÃO: 1
	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR	FOLHA: 1 DE 10
	VIGENTE DESDE: 08/01/10
ELABOROU: Aymer Maturana Cordoba	REVISOU:

1. OBJETIVO

Estabelecer um procedimento para operar a fornalha flamotubular do laboratório de termodinâmica do NETeF com o novo queimador tipo vórtice.

2. ESCOPO

Este procedimento aplica à operação da fornalha flamotubular do laboratório do NETeF e envolve tudo o pessoal que precise operar este equipamento.

3. RESPONSABILIDADE

O NETeF, é responsável pelo treinamento do pessoal e por verificar o cumprimento do presente procedimento.

Os operadores são responsáveis da aplicação exata do presente procedimento.

4. DEFINIÇÕES

FORNALHA: Forno usado para a combustão de diferentes tipos de combustível, solido, liquido ou gasoso.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 2 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

5. Classificação

Importância alta

6. CONDIÇÕES GERAIS

6.1 FREQUÊNCIA

O presente procedimento deve ser usado em qualquer dos seguintes casos:

- Ao início das operações diárias.
- Depois de uma parada de emergência.
- Depois de uma parada programada.
- Depois da manutenção do sistema

6.2 ELEMENTOS DE SEGURANÇA

- Óculos de segurança.
- Luvas isolantes para alta temperatura
- Mascara de segurança com filtros para vapores orgânicos

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 3 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

6.3 INSTRUÇÕES DE SEGURANÇA

- Utilizar os elementos de proteção pessoal.
- É necessário fazer uma revisão das condições de instalação do equipamento para detectar qualquer problema de segurança que possa causar problemas de segurança antes de ligar o equipamento.
- Verificar a existência de força e voltagem adequada na tomada.
- Quando necessário abrir qualquer parte do equipamento para realizar ajustes ou concertos, primeiro desligue todas as fontes de energia. Esse trabalho apenas deve ser realizado por um técnico especializado.
- Os gases de combustão que emite a fornalha são potencialmente venenosos e perigosos. Evite respirar estes gases e o contato direto com eles.

7. PROCEDIMENTO

- Abrir e deixe aberto por o tempo de operação do sistema, o visor externo da chaminé da fornalha (fig. 1).
- Conferir o interior da fornalha visando detectar combustível acumulado na câmara de combustão, água ou qualquer substância ou material atípico.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 4 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

Figura 1. Visor externo da fornalha

Qualquer elemento anormal deve ser retirado completamente antes de ligar o equipamento.

- Abrir completamente todas as válvulas de entrada e saída de água de todos os calorímetros da fornalha (fig. 2).
- Ligar o compressor Worthington
- Abrir completamente a válvula de entrada geral de água da fornalha (fig. 3)

Figura 2. Válvulas dos módulos

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 5 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

Figura 3. Válvula de entrada geral de água

- Abrir completamente a válvula de saída de água do tubo coletor superior (ver, Figura 4).

Figura 4. Válvula de saída de água do tubo coletor superior

- Fechar todas as outras válvulas de água da fornalha.
- Com o ar do compressor, fazer descer o nível do manômetro da fornalha até o nível mais baixo possível que ainda permita ver o nível da água.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 6 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

- Abrir completamente as duas válvulas da saída principal da bomba de água e fechar todas as outras válvulas entre a bomba e a fornalha (fig. 5).
- Ligar a bomba de água principal (fig. 6).

Figura 5. Válvulas da bomba principal principal

Figura 6. Interruptor da bomba

- Conferir a nivelação e estabilização dos manômetros diferenciais e a normalidade do fluxo de água na fornalha. Se existir instabilidade nos manômetros, ajuste o sistema com a ajuda do ar e manipulando as válvulas de entrada e saída de água, geral e para cada modulo.
- Verificar que a quantidade de combustível no tanque seja suficiente para o tempo de operação planejado.
- Ligar o disjuntor localizado como mostrado na figura 7.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 7 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

Figura 7. Disjuntor principal do painel de controle

- Energizar o painel de controle no tanque de combustível
- Aquecer a glicerina bruta até uma temperatura entre 90°C e 130°C
- Aquecer o óleo diesel até uma temperatura superior a 90°C
- Aplicar aproximadamente 20 mmca de ar no queimador. A válvula de GLP deve permanecer fechada durante esta operação.
- Abrir a válvula de GLP e apertar o botão do ignitor do queimador no painel de controle do tanque de combustível.
- Verificar a presença de chama estável no queimador através da luz indicadora do painel de controle.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 8 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

- Aumentar gradualmente o fluxo de ar até aproximadamente 50 mmca. Essa é a maior quantidade de ar que pode ser fornecida sem desligar a chama de GLP.
- Verificar a presença de chama estável no queimador através da luz indicadora do painel de controle.
- Abrir a válvula para o passo de óleo diesel e manter fechada a válvula de passo da glicerina.
- Ligar a bomba de combustível e aumentar gradualmente a velocidade junto com o ar até registrar uma chama estável.
- Verificar o aumento da chama pela combustão do diesel.
- Verificar a presença de chama estável no queimador através da luz indicadora do painel de controle.
- Fechar a válvula de GLP.
- Ligar a resistência interna do queimador.
- Aguardar até que a câmara de combustão do queimador fique vermelha.
- Com a câmara de combustão do queimador ainda vermelha, fechar a válvula de óleo diesel e abrir a de glicerina. A pressão da bomba deve aumentar.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 9 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

- Regular a vazão de ar até conseguir uma chama estável.
- Verificar a estabilidade da chama de glicerina antes de começar qualquer tipo de medição.
- Verificar as temperaturas da água nos diferentes calorímetros. Se alguma dessas temperaturas fosse maior de 80°C, aumente imediatamente ao máximo a vazão de água no calorímetro respectivo. Se a temperatura continua aumentando diminua a vazão do combustível, mas se isso não tem sucesso, desligue o queimador e confira o sistema de fornecimento de água antes de ligar de novo a chama.
- Conferir o consumo de combustível em diferentes intervalos de tempo, usando o medidor acoplado à balança eletrônica.
- Quando terminar todos os testes com glicerina, fechar a válvula desse combustível e imediatamente abrir a do óleo diesel. Deixar o queimador funcionando com óleo diesel aproximadamente por mais cinco minutos verificando a permanência da chama.
- Desligar a bomba de combustível, a resistência interna do queimador, fechar a válvula de óleo diesel e deixar o ar circulando pelo queimador a máxima capacidade por mais 5 minutos.
- Desligar o painel de controle e a força de todo o sistema.
- Fechar o fornecimento de ar ao queimador.
- Deixar passar água na fornalha por mais 5 minutos depois de desligar o queimador.

POP CÓDIGO ITP-002	FOLHA 10 DE 10	REVISÃO: 1
OPERAÇÃO DA FORNALHA FLAMOTUBULAR		VIGENTE DESDE: 08/01/10

- Desligar a bomba de alimentação de água.
- Fechar as válvulas de entrada e saída geral de água na fornalha.

Feito isso o sistema se encontra parado e pronto para um novo uso normal.

8. APÊNDICE

Não aplica

9. REFERENCIAS

Não aplica

10. LISTA DE DISTRIBUIÇÃO

Não aplica

11. ANEXOS

Não aplica

APÊNDICE 2: CALIBRAÇÃO DAS PLACAS DE ORIFÍCIO

Tabela 71- Dados de bancada para calibração das placas de orifício dos calorímetros

[illegible]

Tabela 72- Resultados da calibração das placas de orifício dos calorímetros (placas de 9,6 mm)

TESTE 02											
Beta	0,504	Coefic. Ko	0,623	Diâmetro do tubo		19,05 mm		Data:		20.05.09	
0,5-Beta	0,000			Diâmetro orifício da placa		9,600 mm		Início		10:25 h	
Beta-0.7	0,000			Fluido manométrico:		Vazão		Fim		11:35 h	
						Perda de carga					
			Temp. da Água °C	Temp. Ambiente	Densidade da Água	Viscos. da Água	DP a 20 °C (mmca)	Reynolds (adim.)	Coefic. Descarga (adim.)	Descarga de Água (kg/h)	
Ponto	DP na Placa (mmca)	ΔH perda (mmca)									
1	100		22	24,0	998,4	9,59E-04	100,0	4547	0,644	234,74	
2	122		22	24,0	998,4	9,59E-04	122,0	5014	0,643	258,88	
3	150		22	24,0	998,4	9,59E-04	150,0	5551	0,642	286,61	
4	209		22	24,0	998,4	9,59E-04	209,1	6537	0,641	337,52	
5	298		24	25,0	997,6	9,14E-04	297,8	8153	0,639	401,51	
6	435		24	25,0	997,6	9,14E-04	434,7	9828	0,637	484,03	
7	525		24	25,0	997,6	9,14E-04	524,7	10786	0,637	531,21	
8	645		24	25,0	997,6	9,14E-04	644,6	11943	0,636	588,16	
9	710		25	25,0	997,1	8,93E-04	709,2	12808	0,636	616,39	
10	842		25	25,0	997,1	8,93E-04	841,1	13937	0,635	670,69	

Tempo (s)	Altura Medida (cm)	Massa (kg)	Descarga Medida kg/h	Erro relativo %
240,0	11,50	15,664	234,95	0,09
240,0	12,70	17,298	259,47	0,23
240,0	14,00	19,069	286,03	-0,20
240,0	16,60	22,610	339,15	0,48
240,0	19,70	26,832	402,49	0,24
240,0	23,80	32,417	486,25	0,46
240,0	26,10	35,550	533,24	0,38
240,0	28,90	39,363	590,45	0,39
240,0	30,30	41,270	619,05	0,43
240,0	32,90	44,811	672,17	0,22
				1,13

Ponto	Vazão de Água (l/h)	(m3/h)
1	235	0,2
2	259	0,3
3	287	0,3
4	338	0,3
5	402	0,4
6	485	0,5
7	532	0,5
8	590	0,6
9	618	0,6
10	673	0,7

Tabela 73- Resultados da calibração das placas de orifício dos calorímetros (placas de 12 mm)

TESTE 02														
Beta		0,630	Coefic. Ko		0,656		Diâmetro do tubo		19,05 mm		Data:		20.05.10	
0.5-Beta		0,000					Diâmetro orifício da placa		12,000 mm		Início		10:35 h	
Beta-0.7		0,000					Fluido manométrico:		Vazão		Fim		11:30 h	
									Perda de carga					

Tabela 74- Resultados da calibração da placa de orifício do ar do queimador

Placa de orifício				Pressão local				Data: 30.11.10			
Diâmetro do tubo				Pb (atm)				Diâmetro da fomalha			
16,0 mm				701 mmHg				305 mm			
Diâmetro do orifício				Tb (°C)				Temperatura de operação			
14,00 mm				20				1175 °C			
Beta				PBC				Área da seção transversal da fomalha			
0,875				698,8 mmHg				0,0731 m²			
0,5-Beta				R (Ar)							
0,000				287,041 J/(Kg K)							
Beta-o.7				Kc							
0,175 Pa				1,4							
Coefc. Ko				0,840 adim.							
101325 Pa											

Ponto	DP na Placa (mmca)	P antes da Placa (mmca)	Temp. esco./to (°C)	Temp. Ambiente (°C)	Densidade da Ar (kg/m³)	Viscos. da Ar (Pa.s)	Y1	DP a 20 °C (mmca)	Número de Reynolds	Coefc. Descarga (adim.)	Descarga de Ar (kg/h)	Vazão (m³/h)	Velocidades na fomalha Frio (m/s)	Quente (m/s)
1	8,0	200,00	20,0	21,0	1,131	1,80E-05	1,000	8,0	8766	0,969	7,2	6,32	0,02	0,13
2	34,0	400,00	20,0	21,0	1,154	1,80E-05	0,998	34,0	17521	0,931	14,3	12,38	0,05	0,25
3	49,0	600,00	20,0	21,0	1,178	1,80E-05	0,998	49,0	21048	0,923	17,2	14,58	0,06	0,29
4	70,0	800,00	20,0	21,0	1,201	1,80E-05	0,997	70,0	25185	0,916	20,5	17,11	0,07	0,34
5	80,0	1000,00	20,0	21,0	1,224	1,80E-05	0,997	80,1	27092	0,913	22,1	18,05	0,07	0,36
6	111,0	1200,00	20,0	21,0	1,248	1,80E-05	0,995	111,1	31968	0,907	26,1	20,90	0,08	0,42
7	133,0	1400,00	20,0	21,0	1,271	1,80E-05	0,994	133,1	35166	0,904	28,7	22,57	0,09	0,46
8	143,0	1600,00	20,0	21,0	1,294	1,80E-05	0,994	143,1	36729	0,903	30,0	23,15	0,09	0,47
9	170,0	1800,00	20,0	21,0	1,318	1,80E-05	0,993	170,1	40240	0,900	32,8	24,91	0,09	0,50
10	184,0	2000,00	20,0	21,0	1,341	1,80E-05	0,993	184,1	42150	0,899	34,4	25,64	0,10	0,52
11	205,0	2200,00	20,0	21,0	1,364	1,80E-05	0,992	205,1	44757	0,897	36,5	26,76	0,10	0,54
12	223,0	2400,00	20,0	21,0	1,388	1,80E-05	0,992	223,2	46980	0,896	38,3	27,62	0,11	0,56
13	250,0	2600,00	20,0	21,0	1,411	1,80E-05	0,991	250,2	50018	0,894	40,8	28,92	0,11	0,58
14	270,0	2800,00	20,0	21,0	1,434	1,80E-05	0,990	270,2	52308	0,893	42,7	29,75	0,11	0,60
15	292,0	3000,00	20,0	21,0	1,458	1,80E-05	0,989	292,2	54729	0,891	44,6	30,63	0,12	0,62
16	312,0	3200,00	20,0	21,0	1,481	1,80E-05	0,989	312,2	56928	0,890	46,4	31,36	0,12	0,63
17	338,0	3400,00	20,0	21,0	1,504	1,80E-05	0,988	338,2	59595	0,889	48,6	32,32	0,12	0,65
18	362,0	3600,00	20,0	21,0	1,528	1,80E-05	0,988	362,2	62042	0,888	50,6	33,13	0,13	0,67
19	378,0	3800,00	20,0	21,0	1,551	1,80E-05	0,987	378,3	63808	0,888	52,1	33,56	0,13	0,68
20	393,0	4000,00	20,0	21,0	1,574	1,80E-05	0,987	393,3	65484	0,887	53,4	33,93	0,13	0,68
21	413,0	4200,00	20,0	21,0	1,597	1,80E-05	0,986	413,3	67537	0,886	55,1	34,49	0,13	0,70
22	441,0	4400,00	20,0	21,0	1,621	1,80E-05	0,986	441,3	70176	0,885	57,2	35,32	0,13	0,71
23	450,0	4300,00	20,0	21,0	1,609	1,80E-05	0,985	450,3	70594	0,885	57,6	35,79	0,14	0,72
24	463,0	4600,00	20,0	21,0	1,644	1,80E-05	0,985	463,3	72328	0,885	59,0	35,89	0,14	0,72
25	477,0	4800,00	20,0	21,0	1,667	1,80E-05	0,985	477,3	73876	0,884	60,3	36,14	0,14	0,73
26	496,0	5000,00	20,0	21,0	1,691	1,80E-05	0,985	496,3	75780	0,884	61,8	36,56	0,14	0,74
27	527,0	5200,00	20,0	21,0	1,714	1,80E-05	0,984	527,4	78521	0,883	64,1	37,37	0,14	0,75
28	546,0	5400,00	20,0	21,0	1,737	1,80E-05	0,984	546,4	80391	0,882	65,6	37,74	0,14	0,76
29	566,0	5600,00	20,0	21,0	1,761	1,80E-05	0,983	566,4	82319	0,882	67,2	38,14	0,14	0,77
30	589,0	5800,00	20,0	21,0	1,784	1,80E-05	0,983	589,4	84440	0,881	68,9	38,61	0,15	0,78
31	606,0	6000,00	20,0	21,0	1,807	1,80E-05	0,982	606,4	86144	0,881	70,3	38,88	0,15	0,78
32	632,0	6200,00	20,0	21,0	1,831	1,80E-05	0,982	632,4	88437	0,880	72,1	39,41	0,15	0,79
33	661,0	6400,00	20,0	21,0	1,854	1,80E-05	0,981	661,5	90906	0,880	74,2	40,00	0,15	0,81
34	668,0	6500,00	20,0	21,0	1,866	1,80E-05	0,981	668,5	91648	0,880	74,8	40,07	0,15	0,81
35	672,0	6000,00	20,0	21,0	1,807	1,80E-05	0,981	672,5	90435	0,880	73,8	40,82		
36	673,0	7100,00	20,0	21,0	1,936	1,80E-05	0,982	673,5	93705	0,879	76,4	39,49	0,15	0,80
37	675,0	7200,00	20,0	21,0	1,947	1,80E-05	0,982	675,5	94123	0,879	76,8	39,43	0,15	0,80

Vazão (m³/h)

Diferença de pressão na placa (mmca)

$y = 3,0839x^{0,4098}$
 $R^2 = 0,99336$

Descarga de ar (kg/h)

Reynolds

$y = 0,0001x + 0,0001$
 $R^2 = 0,99999$

CALCULO DA VAZÃO OU DESCARGA DE AR PARA UM ΔP

ΔP NA PLACA (mmca): 450,00

DESCARGA DE AR (kg/h): 57,84

VAZÃO DE AR (m³/h): 35,56

APÊNDICE 3: ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

Nos experimentos realizados neste estudo, utilizaram-se equipamentos em boas condições de funcionamento e que, segundo seus fabricantes, foram fabricados corretamente. Da mesma forma, quando necessário, os procedimentos de calibração utilizados em todos os casos foram sempre os indicados pelos fabricantes respectivos. Assim, foi considerada apenas a permanência dos erros aleatórios.

Segundo (FOX; MCDONALD, 1995), no caso de “uma só amostra”, na qual apenas uma medição é feita para cada ponto. Uma estimativa razoável da incerteza de medição devida ao erro aleatório é geralmente mais ou menos metade da menor divisão da escala, porém de forma mais conservadora, neste trabalho adotou-se mais o menos a menor divisão da escala. Desta maneira, por exemplo, para a leitura da altura da água nos manômetros diferenciais utilizados para as medições da vazão da água de resfriamento em cada calorímetro e do ar entrando no queimador, a incerteza relativa foi estimada como:

$$u_n = \pm \frac{1,0mm}{1350mm} = \pm 0,00074 \quad \text{ou} \quad \pm 0,074\% \quad (76)$$

Por outro lado, quando foram realizadas varias medições como no caso do poder calorífico dos combustíveis, vazões de água, ar ou no análise elementar; o erro ou incerteza foi estimado mediante:

$$u = \frac{v_i - v_{medio}}{v_{medio}} \times 100 \quad (77)$$

Sendo v uma replica qualquer e v_{medio} a média das replicas.

Igualmente, quando foram informados pelos fabricantes dos aparelhos as incertezas correspondentes, como no caso dos analisadores de gases, estas foram diretamente adotadas para o trabalho. Por conseguinte as incertezas estimadas desta forma são apresentadas na tabela 75.

Tabela 75- Incertezas experimentais estimadas diretamente ou informadas pelos fabricantes dos equipamentos

Variável	Incerteza relativa (%)
Pressão barométrica	± 0,065
Temperatura ambiente	± 0,084
Massa de combustível	± 0,100
Delta de tempo	± 0,600
Concentração de O ₂ em volume no gás de combustão	± 0,050
Concentração de CO ₂ em volume no gás de combustão	± 0,050
Concentração de CO em volume no gás de combustão	± 0,050
Concentração de HCT em volume no gás de combustão	± 0,050
Concentração de NO _x em volume no gás de combustão	± 1,00
Concentração de SO ₂ em volume no gás de combustão	± 0,050
Massa de material particulado	± 0,00024
Temperatura de chama determinada com pirômetro	± 2,50
Temperatura determinada com termopar tipo K	± 0,750
Poder calorífico	± 0,310
Composição de carbono da glicerina bruta	± 0,420
Composição de hidrogênio da glicerina bruta	± 0,210
Composição de nitrogênio da glicerina bruta	± 0,770
Composição de carbono da glicerina loira	± 0,830
Composição de hidrogênio da glicerina loira	± 0,260
Composição de nitrogênio da glicerina loira	± 10,433
Vazão de ar	± 1,500
Vazão de água de resfriamento	± 1,130

De outro lado, para analisar como os erros propagaram-se nos cálculos subsequentes dos parâmetros mais importantes do processo a partir das variáveis independentes, partiu-se de expressar matematicamente um resultado R (FOX; MCDONALD, 1995).

$$R = R(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (78)$$

Desta forma, o efeito sobre R de um x_i individual pode ser estimado por analogia com a derivada da função.

$$\delta R_i = \frac{\partial R}{\partial x_i} \delta x_i \quad (79)$$

Normalizando a equação (79) dividindo-a por R:

$$\frac{\delta R_i}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial x_i} \delta x_i = \frac{x_i}{R} \frac{\partial R}{\partial x_i} \frac{\delta x_i}{x_i} \quad (80)$$

Substituindo o intervalo de incerteza por x_i :

$$u_{R_i} = \frac{x_i}{R} \frac{\partial R}{\partial x_i} u_{x_i} \quad (81)$$

Assim, a incerteza no resultado R decorrente dos efeitos combinados dos intervalos de incerteza em todos os x_i é representada por:

$$u_R = \pm \left[\left(\frac{x_1}{R} \frac{\partial R}{\partial x_1} u_1 \right)^2 + \left(\frac{x_2}{R} \frac{\partial R}{\partial x_2} u_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{x_n}{R} \frac{\partial R}{\partial x_n} u_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (82)$$

Conforme o anterior, uma vez resolvidas as derivadas parciais correspondentes, as incertezas estimadas para os resultados dos principais parâmetros para o teste de referencia, são apresentadas na tabela 76.

Tabela 76- Incertezas estimadas para os resultados globais a partir do análise de propagação das incertezas das variáveis independentes

Variável	Incerteza relativa (%)
Relação ar-combustível	± 1,17
Vazão volumétrica do gás de combustão	± 1,93
Densidade do gás de combustão	± 4,27
Vazão mássica do gás de combustão	± 1,58
Consumo de combustível	± 1,62
Calor de condensação da água	± 4,54
Poder calorífico inferior do combustível	± 2,29
Energia total aproveitada ou recuperada	± 1,12
Energia total disponível	± 2,34
Eficiência térmica	± 2,06

APÊNDICE 4: RESULTADOS DETALHADOS DO BALANÇO DE MASSA

Tabela 77- Detalhe do balanço de massa para os testes com óleo diesel

κ	Calculos	%N Comb	Ar (kg)	Comb. (kg)	Gas global (kg)	Gas por N ₂ (kg)	P (mmHg)	T gas (°C)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)	THC (ppm)	O ₂ (%)	N ₂ * (%)	H ₂ O** (%)	ClO** (ppm)	Total	Vazão (m ³ /h)	Vazão (Nm ³ /h) 20°C, 1 atm	Vazão (Nm ³ /h) 0°C, 1 atm
1,2296	%Molar	0	76,800	4,186	80,986	81,183	700,000	146,319	162,638	10,979	101,570	76,759	70,560	3,959	74,912	10,116	0,000	100,000	100,200	64,498	60,097
	Massa (kg)								0,455	483,088	0,447	0,491	0,000	126,686	2097,528	182,088	0,000	2890,783			
	%Massa								0,016	16,711	0,015	0,017	0,000	4,382	72,559	6,299	0,000	100,000			
	Densidade (kg/m3)								0,75	1,18	1,1805	1,7234	0,000	0,8569	0,75	0,4864	0,000				
	ρ*%massa								0,000	0,197	0,000	0,000	0,000	0,038	0,544	0,031	0,000	0,810			
	Massa saída (kg)								0,013	13,567	0,013	0,014	0,000	3,558	58,906	5,114	0,000	81,183			
1,1516	%Molar	0	74,700	4,348	79,048	79,060	700,000	162,120	409,939	11,824	92,029	93,057	95,680	2,499	74,851	10,766	0,000	100,000	100,980	62,640	58,366
	Massa (kg)								1,148	520,239	0,405	0,596	0,000	79,974	2095,836	193,795	0,000	2891,993			
	%Massa								0,040	17,989	0,014	0,021	0,000	2,765	72,470	6,701	0,000	100,000			
	Densidade (kg/m3)								0,722	1,137	1,1369	1,6591		0,8254	0,72236	0,4679	0,000				
	ρ*%massa								0,000	0,204	0,000	0,000	0,000	0,023	0,523	0,031	0,000	0,783			
	Massa saída (kg)								0,031	14,222	0,011	0,016	0,000	2,186	57,295	5,298	0,000	79,060			
1,3765	%Molar	0	74,700	3,637	78,337	78,622	700,000	119,881	141,358	10,097	83,261	60,739	49,41	5,493	75,294	9,087	0,000	100,000	91,271	62,702	58,424
	Massa (kg)								0,396	444,269	0,366	0,389	0,000	175,768	2108,243	163,571	0,000	2893,002			
	%Massa								0,014	15,357	0,013	0,013	0,000	6,076	72,874	5,654	0,000	100,000			
	Densidade (kg/m3)								0,8	1,259	1,2591	1,8394		0,9136	0,79959	0,52	0,000				
	ρ*%massa								0,000	0,193	0,000	0,000	0,000	0,056	0,583	0,029	0,000	0,861			
	Massa saída (kg)								0,011	12,074	0,010	0,011	0,000	4,777	57,295	4,445	0,000	78,622			
1,6091	%Molar	0	74,700	3,111	77,811	78,223	700,000	119,110	76,455	8,897	80,657	58,131	23,111	7,536	75,720	7,825	0,000	100,000	90,960	62,611	58,339
	Massa (kg)								0,214	391,490	0,355	0,372	0,000	241,154	2120,155	140,852	0,000	2894,591			
	%Massa								0,007	13,525	0,012	0,013	0,000	8,331	73,245	4,866	0,000	100,000			
	Densidade (kg/m3)								0,802	1,262	1,2624	1,8442		0,916	0,80163	0,5214	0,000				
	ρ*%massa								0,000	0,171	0,000	0,000	0,000	0,076	0,587	0,025	0,000	0,860			
	Massa saída (kg)								0,006	10,580	0,010	0,010	0,000	6,517	57,295	3,806	0,000	78,223			
*Calculado por diferença																					
**Calculado como o valor teoricamente formado																					

Balanço de massa para o óleo diesel																
λ	Entrada (kg)			Saída (kg)										Diferencia (%)	Vazão do gas de saída	
	Comb.	Ar	Total	CO ₂	CO	SO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂	NO _x	ClO	Total	(m³/h)		(Nm³/h)	
1,152	4,348	74,700	79,048	14,222	0,031	0,016	2,186	5,298	57,295	0,011	0,000	79,060	0,015	100,980	58,366	
1,230	4,186	76,800	80,986	13,567	0,013	0,014	3,558	5,114	58,906	0,013	0,000	81,183	0,243	100,200	60,097	
1,377	3,637	74,700	78,337	12,074	0,011	0,011	4,777	4,445	57,295	0,010	0,000	78,622	0,364	91,271	58,424	
1,609	3,111	74,700	77,811	10,580	0,006	0,010	6,517	3,806	57,295	0,010	0,000	78,223	0,529	90,960	58,339	

Tabela 78- Detalhe do balanço de massa para os testes com glicerina bruta

λ	Calculos	%N Comb	Ar (kg)	Comb. (kg)	Gas global (kg)	Gas por N ₂ (kg)	P (mmHg)	T gas (°C)	CO (ppm)	CO2 (%)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)	THC (ppm)	O ₂ (%)	N ₂ * (%)	H ₂ O** (%)	ClO** (ppm)	Total	Vazão (m³/h)	Vazão (Nm³/h) 20°C, 1 atm	Vazão (Nm³/h) 0°C, 1 atm
1,2327	%Molar	2,6	68,900	7,490	76,390	76,080	700,000	141,351	109,374	11,334	31,074	32,023	28,363	3,981	71,134	13,533	9,000	100,000	93,104	60,648	56,510
	Massa (kg)								0,306	498,711	0,137	0,205	0,000	127,382	1991,748	243,594	0,046	2862,128			
	%Massa								0,011	17,424	0,005	0,007	0,000	4,451	69,590	8,511	0,002	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,759	1,195	1,1949	1,7445		0,8672	0,75902	0,4925	2,300				
	ρ *%massa								0,000	0,208	0,000	0,000	0,000	0,039	0,528	0,042	0,000	0,817			
	Massa saida (kg)								0,008	13,256	0,004	0,005	0,000	3,386	52,944	6,475	0,001	76,080			
1,1399	%Molar	2,6	68,900	8,100	77,000	77,269	700,000	117,548	343,745	13,070	46,754	19,850	103,583	2,104	70,315	14,470	10,000	100,000	88,697	61,297	57,115
	Massa (kg)								0,962	575,059	0,206	0,127	0,000	67,315	1968,829	260,451	0,051	2873,002			
	%Massa								0,034	20,016	0,007	0,004	0,000	2,343	68,529	9,065	0,002	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,802	1,262	1,2624	1,8442		0,916	0,80163	0,5214	2,300				
	ρ *%massa								0,000	0,253	0,000	0,000	0,000	0,021	0,549	0,047	0,000	0,871			
	Massa saida (kg)								0,026	15,466	0,006	0,003	0,000	1,810	52,952	7,005	0,001	77,269			
1,3843	%Molar	2,6	68,900	6,670	75,570	75,062	700,000	124,680	57,481	10,257	7,935	19,236	12,686	5,440	72,143	12,150	8,000	100,000	88,645	60,163	56,059
	Massa (kg)								0,161	451,310	0,035	0,123	0,000	174,093	2020,009	218,702	0,041	2864,474			
	%Massa								0,006	15,755	0,001	0,004	0,000	6,078	70,519	7,635	0,001	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,789	1,243	1,2432	1,8159		0,9021	0,78954	0,5132	2,300				
	ρ *%massa								0,000	0,196	0,000	0,000	0,000	0,055	0,557	0,039	0,000	0,847			
	Massa saida (kg)								0,004	11,826	0,001	0,003	0,000	4,562	52,933	5,731	0,001	75,062			
1,9201	%Molar	2,6	68,900	4,020	72,920	73,488	700,000	112,944	38,550	7,710	7,834	16,184	16,573	9,474	73,819	8,990	6,000	100,000	86,217	60,294	56,181
	Massa (kg)								0,108	339,236	0,034	0,104	0,000	303,175	2066,941	161,815	0,031	2871,443			
	%Massa								0,004	11,814	0,001	0,004	0,000	10,558	71,983	5,635	0,001	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,802	1,262	1,2624	1,8442		0,916	0,80163	0,5214	2,300				
	ρ *%massa								0,000	0,149	0,000	0,000	0,000	0,097	0,577	0,029	0,000	0,852			
	Massa saida (kg)								0,003	8,682	0,001	0,003	0,000	7,759	52,899	4,141	0,001	73,488			
*Calculado por diferença																					
**Calculado como o valor teoricamente formado																					

Balanço de massa para a Glicerina bruta															
λ	Entrada (kg)			Saída (kg)									Diferencia (%)	Vazão do gas de saída	
	Comb.	Ar	Total	CO ₂	CO	SO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂	NO _x	ClO	Total		(m³/h)	(Nm³/h)
1,140	8,100	68,900	77,000	15,466	0,026	0,003	1,810	7,005	52,952	0,006	0,001	77,269	0,350	88,697	57,115
1,233	7,490	68,900	76,390	13,256	0,008	0,005	3,386	6,475	52,944	0,004	0,001	76,080	0,406	93,104	56,510
1,384	6,670	68,900	75,570	11,826	0,004	0,003	4,562	5,731	52,933	0,001	0,001	75,062	0,673	88,645	56,059
1,920	4,020	68,900	72,920	8,682	0,003	0,003	7,759	4,141	52,899	0,001	0,001	73,488	0,779	86,217	56,181

Tabela 79- Detalhe do balanço de massa para os testes com glicerina loira

λ	Calculos	%N Comb	Ar (kg)	Comb. (kg)	Gas global (kg)	Gas por N ₂ (kg)	P (mmHg)	T gas (°C)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)	THC (ppm)	O ₂ (%)	N ₂ * (%)	H ₂ O** (%)	ClO** (ppm)	Total	Vazão (m³/h)	Vazão (Nm³/h) 20°C, 1 atm	Vazão (Nm³/h) 0°C, 1 atm
1,2478	%Molar	1,96	44,600	8,250	52,850	51,305	700,000	98,428	150,662	10,833	60,305	12,115	35,595	3,067	67,427	17,883	7667,000	100,000	58,813	42,736	39,821
	Massa (kg)								0,422	476,653	0,265	0,078	0,000	98,148	1887,969	321,901	39,449	2824,884			
	%Massa								0,015	16,873	0,009	0,003	0,000	3,474	66,833	11,395	1,396	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,802	1,262	1,2624	1,8442		0,916	0,80163	0,5214	2,300				
	p*%massa								0,000	0,213	0,000	0,000	0,000	0,032	0,536	0,059	0,032	0,872			
	Massa saída (kg)								0,008	8,657	0,005	0,001	0,000	1,783	34,289	5,846	0,716	51,305			
1,3915	%Molar	1,96	44,600	7,400	52,000	50,355	700,000	87,104	94,163	10,031	54,822	8,076	18,295	4,118	68,813	16,324	6991,000	100,000	57,962	43,442	40,478
	Massa (kg)								0,264	441,345	0,241	0,052	0,000	131,775	1926,766	293,825	35,971	2830,238			
	%Massa								0,009	15,594	0,009	0,002	0,000	4,656	68,078	10,382	1,271	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,802	1,262	1,2624	1,8442		0,916	0,80163	0,5214	2,300				
	p*%massa								0,000	0,197	0,000	0,000	0,000	0,043	0,546	0,054	0,029	0,869			
	Massa saída (kg)								0,005	7,852	0,004	0,001	0,000	2,345	34,281	5,228	0,640	50,355			
2,1119	%Molar	1,96	44,600	4,880	49,480	47,497	700,000	67,872	43,656	6,639	6,032	3,877	8,899	8,419	73,094	11,357	4847,000	100,000	55,690	44,093	41,085
	Massa (kg)								0,122	292,137	0,027	0,025	0,000	269,401	2046,643	204,431	24,939	2837,725			
	%Massa								0,004	10,295	0,001	0,001	0,000	9,494	72,123	7,204	0,879	100,000			
	Densidade (kg/m³)								0,802	1,262	1,2624	1,8442		0,916	0,80163	0,5214	2,300				
	p*%massa								0,000	0,130	0,000	0,000	0,000	0,087	0,578	0,038	0,020	0,853			
	Massa saída (kg)								0,002	4,890	0,000	0,000	0,000	4,509	34,256	3,422	0,417	47,497			
*Calculado por diferença																					
**Calculado como o valor teoricamente formado																					

λ	Entrada (kg)			Saída (kg)									Diferencia (%)	Vazão do gas de saída	
	Comb.	Ar	Total	CO ₂	CO	SO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂	NO _x	ClO	Total		(m³/h)	(Nm³/h)
1,248	8,250	44,600	52,850	8,657	0,008	0,001	1,783	5,846	34,289	0,005	0,716	51,305	2,923	58,813	39,821
1,392	7,400	44,600	52,000	7,852	0,005	0,001	2,345	5,228	34,281	0,004	0,640	50,355	3,163	57,962	40,478
2,112	4,880	44,600	49,480	4,890	0,002	0,000	4,509	3,422	34,256	0,000	0,417	47,497	4,008	55,690	41,085

APÊNDICE 5: RESULTADOS DA CONTAGEM DOS EVENTOS MUTAGÊNICOS

Tabela 80- Dados da contagem de eventos mutagênicos em pelos estaminais para os testes com glicerina bruta (GLI), óleo diesel (DIS) e o controle (CON)

FLOR	ESTAMES						TOTAL	EVENTO /1000
	I	II	III	IV	V	VI		
G01	DIS							
1	3	1	2	1	1	2	10	24
2	2	1	1	0	2	1	7	17
3	1	1	1	0	1	2	6	14
4	1	2	3	1	2	0	9	21
5	2	3	2	0	1	2	10	24
6	2	2	0	2	0	1	7	17
7	1	1	0	3	1	1	7	17
8	2	1	2	1	1	1	8	19
9	2	2	1	1	1	2	9	21
10	1	2	1	1	2	0	7	17
G02	GLI							
1	0	1	2	3	1	4	11	26
2	1	2	2	1	1	3	10	24
3	3	1	1	0	2	1	8	19
4	1	2	0	1	2	1	7	17
5	2	1	2	0	1	2	8	19
6	2	1	1	0	2	1	7	17
7	0	2	2	1	1	0	6	14
8	3	2	1	1	2	1	10	24
9	0	1	1	3	0	2	7	17
10	2	3	0	2	1	1	9	21
G03	CON							
1	1	0	0	0	1	1	3	7
2	0	0	0	1	2	3	6	14
3	0	1	0	2	2	0	5	12
4	1	0	0	0	1	0	2	5
5	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	1	0	1	2
7	1	1	0	0	0	0	2	5
8	2	0	0	1	0	1	4	9
9	0	1	0	0	0	0	1	2
10	0	0	2	1	2	2	7	17
G04	DIS							
1	3	1	0	1	2	3	10	24
2	1	3	2	1	1	2	10	24
3	2	3	1	1	1	2	10	24
4	0	2	2	2	3	2	11	26
5	1	1	8	1	1	2	14	33
6	1	1	2	2	2	1	9	21
7	2	1	1	1	2	1	8	19
8	1	2	2	1	1	2	9	21
9	1	2	1	1	2	3	10	24
10	2	2	0	1	1	3	9	21
G05	GLI							
1	2	1	1	1	3	1	9	21
2	3	1	0	3	2	2	11	26
3	1	1	2	1	0	2	7	17
4	2	2	1	2	1	1	9	21
5	2	3	3	1	1	1	11	26
6	1	2	1	1	2	2	9	21
7	2	1	2	1	0	2	8	19
8	2	3	0	1	1	2	9	21
9	2	2	1	2	2	2	11	26
10	0	1	2	2	3	2	10	24
G06	CON							
1	1	1	0	0	0	1	3	7
2	0	0	1	1	0	0	2	5
3	0	0	0	0	1	0	1	2
4	1	0	0	0	0	0	1	2
5	0	1	1	0	0	0	2	5
6	0	1	0	0	0	0	1	2
7	1	0	1	0	0	0	2	5
8	2	0	0	0	1	0	3	7
9	0	0	0	1	0	0	1	2
10	0	1	0	0	0	1	2	5
G07	DIS							
1	3	2	1	1	1	1	9	21
2	2	1	2	1	2	1	9	21
3	3	1	2	2	3	1	12	28
4	2	1	1	1	3	1	9	21
5	2	0	1	3	1	1	8	19
6	2	1	1	1	2	2	9	21
7	3	1	3	0	1	1	9	21
8	1	3	1	1	2	1	9	21
9	1	2	0	3	1	1	8	19
10	2	1	1	1	3	2	10	24
G08	GLI							
1	4	3	4	2	2	1	16	38
2	5	2	2	2	1	3	15	36
3	3	1	2	4	2	2	14	33
4	6	2	1	3	1	1	14	33
5	3	3	2	2	3	2	15	36
6	2	2	4	2	3	3	16	38
7	2	3	2	2	2	3	14	33
8	2	2	2	2	2	1	11	26
9	3	2	1	2	2	4	14	33
10	5	2	2	2	2	2	15	36
G09	CON							
1	1	0	0	1	0	0	2	5
2	1	2	0	0	0	0	3	7
3	0	0	0	1	0	0	1	2
4	0	1	0	1	0	0	2	5
5	2	0	0	0	0	1	3	7
6	0	0	1	0	0	0	1	2
7	0	0	0	0	0	1	1	2
8	0	1	0	0	1	1	3	7
9	1	0	0	0	1	0	2	5
10	1	0	0	1	0	0	2	5

APÊNDICE 6: RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BALANÇO DE ENERGIA

Tabela 81- Detalhe do balanço de energia para os testes realizados com óleo diesel

i	x	H ₂ O m	H ₂ O m/m	Comb(kg)	Gas (kg/s)	PCS (KJ/kg)	ΔH cond	PCT (KJ/kg)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)	Q _d (kJ/s)	Q _d (kW)	Q _g (Calor recuperado, KW)												q ₁ (kJ/s)		q ₂ (kJ/s)		q ₃ (kJ/s)			q ₄ (kJ/s)			Q _p (kJ/s)			Q _q (kJ/s)			Diferença (%)		η (%)
																1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	T (K/°C)	Superfície	Temps	Cam. Quimador	Total	Superfície	Temps	Cam. Quimador	Total	q ₁ (kJ/s)	q ₂ (kJ/s)	Q _p (kJ/s)	Q _q (kJ/s)	Diferença (%)					
1.1516				4.348	79.660				115	28				1851654,59	51,43	6,660	9.541	5.942	4.042	3.897	2.097	1.815	1.102	0.945	0.539	0.258	0.018	37,026	3,649	0,088	0,017	0,901	0,260	1,178	0,181	0,624	0,090	0,903	0,089	8,502	14,449	51,435	701,986			
1.2296				4.786	81,383				103	28				178106,387	49,47	9,737	11,143	6,883	1,888	3,886	1,759	1,376	0,207	0,693	0,584	0,429	0,391	0,389	3,270	0,036	0,013	0,663	0,198	0,872	0,142	0,559	0,090	0,971	0,067	5,508	10,404	49,474	7001	78,687		
1.3765				3.637	78.622				115	28				154908,766	43,03	8,351	8,853	4,989	2,561	2,342	1,227	0,999	0,770	0,506	0,404	0,356	0,205	31,527	2,417	0,030	0,020	0,569	0,152	0,740	0,207	0,530	0,082	0,820	0,046	7,480	11,343	43,030	701	73,267		
1.6691				3.111	78.223				115	28				132514,747	36,81	6,912	7,779	4,410	2,073	1,893	1,145	0,890	0,409	0,373	0,237	0,227	0,117	26,465	2,333	0,016	0,022	0,398	0,109	0,529	0,225	0,463	0,073	0,764	0,021	6,651	10,504	36,810	701	71,898		
Temperaturas																% de energia perdida em Lx=1,3												0,60588		0,672621		1,761			0,139001			1,11338			1,11338			75,980		
																														Temps		Quimador			Temps			Quimador								
																																69%			69%			11%								
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					
																																70%			70%			10%			</td>					

Tabela 82- Detalhe do balanço de energia para os testes realizados com glicerina bruta

[illegible]

Tabela 83- Detalhe do balanço de energia para os testes realizados com glicerina loira

[illegible]

APÊNDICE 7: COR DE CHAMA POR ELEMENTO QUÍMICO

Tabela 84- Cor de chama por elemento químico

Elemento químico	Cor de chama
Arsênico	Azul
Boro	Verde brilhante
Bário	Verde amarelado
Cálcio	Laranja a vermelho
Césio	Azul
Cobre (I)	Azul
Cobre (II) no halogenado	Verde
Cobre (II) halogenado	Azul verdoso
Ferro	Dourado
Índio	Azul
Potássio	Lilás ao vermelho
Lítio	Magenta para carmim
Magnésio	Branco brilhante
Manganês (II)	Verde amarelado
Molibdênio	Verde amarelado
Sódio	Amarelo intenso
Fósforo	Verde azulado pálido
Chumbo	Azul
Rubídio	Vermelho para vermelho-púrpura
Antimônio	Verde pálido
Selênio	Azul celeste
Estrôncio	Carmesim
Telúrio	Verde pálido
Tálio	Verde puro
Zinco	Verde azulado a verde esbranquiçada
Ferro	Dourado

ANEXOS

ANEXO 1: CERTIFICADOS DE ANALISES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS

Vulcano Laboratório de Análises Químicas

Av. Getúlio Vargas, 572, Nova Paulínia, Paulínia/SP – Cep 13140-000 – Fone (19) 3844-8953
CNPJ: 05.364.904/0001-10 IE: 513.443.648-119 www.laboratoriovulcano.com.br

Relatório de Ensaio: 1.026.12203

Solicitante: Cosan Combustíveis e Lubrificantes S.A Rodovia SP 332, Km 133 - Rural - Paulínia/SP 33.000.092/0203-56		Boletim de Conformidade: DINT36610 Produto: Óleo Diesel B S1800	
Dados da Amostra	Coletada em: 21/11/2010 Analisada em: 21/11/2010 Lacre Amostra: 153556 Lacre CP: n/a	Tanque: 06+03 Volume (m³): 20000 Batelada: n/a Data bombeio: n/a	Refin. Tanque: n/a Refin. Certificado: n/a Placa carreta: n/a
Parâmetro	Método	Especificação	Resultado
Aspecto	Visual	PASS(1)	PASS(1)
Cor	NBR-14483 D-1500	Vermelho Intenso	Vermelho-Intenso
Massa Específica a 20°C (kg)	NBR-7148 D-1298	820,0 a 880,0	851,6
Ponto de Fulgor (°C)	NBR-7974 D-56	Mínimo 38,0	45,0
Observações - (1)PASS: Límpido e isento de impurezas. - N/A: Não se Aplica. - Os resultados referem-se exclusivamente a amostra coletada pelo solicitante. - Certificado de análise conforme Resolução ANP nº 42 de 16/12/09 - DOU 17/12/2009. - Amostra composta por 95% de Óleo Diesel A e 5% de Biodiesel. - As informações de procedência e identificação da amostra, fornecidas pelo solicitante, são de sua integral responsabilidade. - Proibida a reprodução parcial deste documento.			
Resultado: Conforme Baseado nos resultados obtidos através das análises e ensaios realizados na amostra, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, certificamos que a amostra está em conformidade com as especificações.			
Químico responsável: Pierre Fabiano Zanovelo CRQ IV Reqião: 4.238.800

CERTIFICADO DE QUALIDADE Glicerina

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado
Densidade 20°C	Kg/m ³	DIN EN ISO 12185	1061
Cloreto de Sódio	mg/Kg	-	190
pH	-	DIN 38 414 S5	7,9
Sulfato	mg/Kg	ICP	7200
Teor de Enxofre	mg/Kg	DIN EN ISO 20884	2403
Acidez	mgKOH/g	DIN EN 14104	0,86
Citrato	mg/Kg	IC	11
Cloreto Argentométrico	mg/Kg	-	115
Acetato + Formiato	% m/m	IC	66 + 71
Teor de Fósforo	mg/Kg	DIN EN 14107	395
MONG ←	% m/m	BS 5711 -9	46,4
Teor de Cinzas	% m/m	DIN EN ISO 6245	4
Teor de Glicerol	% m/m	BS 5711 -3	48,5
Teor de Água	%m/m	DIN EN ISO 12937	1,5
Teor de Metanol	%m/m	GC - FID	7,6
Poder Calorífico	J/g	DIN 51 900 - 2	24621

Responsável Técnico:

Ana Cláudia Semmler
CRQ IV - 04100197

Data: 21/07/2010**Analista: Luzia****Amostra: Glicerina Bruta**

%C	%H	%N	
50,08	9,68	2,62	
50,51	9,65	2,58	
50,29	9,66	2,60	Media

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Central Analítica

Data: 21/07/2010

Analista: Luzia

Amostra: Glicerina Loira

%C	%H	%N	
30,23	7,63	1,76	
30,73	7,66	2,17	
30,48	7,65	1,96	Media

ANEXO 2: CERTIFICADOS DE ANALISES DE GASES DE CALIBRAÇÃO

THE LINDE GROUP

Linde

1 (1)

Data / Date
25/10/10

CERTIFICADO DE ENSAIO

Nº 2823/10

Cliente / Customer

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - USP

Nº do cilindro / Cylinder No

Nº do pedido / Order No

JJ 61758

AnCor 67

Endereço / Address:

Cilindro / Cylinder

Tipo de cilindro

Cylinder type

AL - 10

Conexão da válvula

Valve connection

ABNT - 262 - 1

Pressão de enchimento

Filling pressure 21 °C

10.000 kPa

Volume nominal de gás

Gas volume 20 °C, 101,3 Kpa (a)

1,0 m³

Componente Component		Encomenda Order	Resultado da análise Analysis result	Unidade Unit	Incerteza abs. Uncertainty
Dióxido de Enxofre	SO ₂	500	500	µmol/mol	± 10
Nitrogênio	N ₂	Balanço			

Tolerância de preparação / Blend tolerance

: 5 % relativa / % relative

Estabilidade / Shelf life

: 12 meses / months

Temperatura recomendada para uso / armazenagem

: 0 a / to 40 °C

Recommended storage and usage temperature

Pressão mínima de uso / Minimum pressure of use

: 100 kPa

Comentários / Comments:

Mistura Padrão: Primário

Mistura: Tóxico

Método Analítico: GC "FPD"

Nº método / instrução: 86 / BR-INS-0052

Padrão de Referência: Multimix. (cil. CC 244110)

Rastreado a padrões de referência através do certificado: RBC/INMETRO 101218

A incerteza de medição declarada é baseada em uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência K=2,0, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%

Observações:

Data de fabricação: 19/10/10

Data de recebimento cil.: 19/10/10

Data do ensaio: 22/10/10

Responsável:

Reginaldo Ribeiro
Químico

Os resultados declarados referem-se apenas ao item especificado. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem alterações

Linde Gases Ltda.

Endereço Mailing Address / Local Site
Laboratório de Gases Especiais - LGE
Rod. D. Gabriel Paulino Bueno Couto, Km 65
CEP 13212-240 Bairro Japi - Jundiaí S.P.

Telefone / Telephone
0800 725 4633

Telefax / Telefax
(011) 4582 - 4669

BR-PRO-0014A.1
<http://hiq.linde-gas.com.br>

THE LINDE GROUP

Linde

1 (1)

Data / Date
15/10/2010

CERTIFICADO DE ENSAIO

Nº 2752/10

Cliente / Customer

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - USP

Nº do cilindro / Cylinder No

128013

Nº do pedido / Order No

Ancor 69

Endereço / Address:

Cilindro / Cylinder

Tipo de cilindro
Cylinder type
A 10Conexão da válvula
Valve connection
ABNT-218-2Pressão de enchimento
Filling pressure 21 °C
10.000 kPaVolume nominal de gás
Gas volume 20 °C, 101,3 kPa
1,0m³

Componente Component		Encomenda Order	Resultado da análise Analysis result	Unidade Unit	Incerteza abs. Uncertainty
Metano	CH ₄	200	200	µmol/mol	± 4
Nitrogênio	N ₂	Balanço			

Tolerância de preparação / Blend tolerance

: 5 % relativa / % relative

Estabilidade / Shelf life

: 24 meses / months

Temperatura recomendada para uso/armazenagem

: 0 à / to 40 °C

Recommended storage and usage temperature

Pressão mínima de uso / Minimum

: 100 KPa

Comentários / Comments:

Mistura Padrão: Primário

Data de fabricação: 14/10/10

Mistura: Não Inflamável

Data de recebimento: 14/10/10

Método Analítico: Ionização de Chama

Data do ensaio: 14/10/10

Nº método / instrução: 169 / BR-INS-0038

Padrão de Referência: 300 µmol/mol CH₄ + Ar Sint. Bal. (Cil.30346)

Rastreado a padrões de referência através do certificado: RBC/INMETRO 101218

Os resultados referem-se somente ao cilindro ensaiado.

A incerteza de medição declarada é baseada em uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência K=2,0, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%

Observações:

Responsável:

Kátia Lukjanenko Álvares
QuímicaOs resultados declarados referem-se apenas ao item especificado. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem alterações
Linde Gases Ltda.Endereço Mailing Address / Local Site
Laboratório de Gases Especiais - LGE
Rod. D. Gabriel Paulino Bueno Couto, Km 65
CEP 13212-240 Bairro Japi - Jundiaí S.P.Telefone / Telephone
0800 725 4633Telefax / Telefax
(011) 4582 - 4669BR-PRO-0014A 1
<http://hiq.linde-gas.com.br>

THE LINDE GROUP

Linde

1 (1)

Data / Date
13/10/2010

CERTIFICADO DE ENSAIO

Nº 2727/10

Cliente / Customer

Nº do cilindro / Cylinder No

JJ66557

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS-USP

Nº do pedido / Order No

AnCor68

Endereço / Address:

Cilindro / Cylinder

Tipo de cilindro
Cylinder type

AL-10

Conexão da válvula
Valve connection

ABNT 218-2

Pressão de enchimento
Filling pressure 21 °C

10.000 kPa

Volume nominal de gás
Gas volume 20 °C, 101,3 kPa1,0 m³

Componente Component		Encomenda Order	Resultado da análise Analysis result	Unidade Unit	Incerteza abs. Uncertainty
Monóxido de Carbono	CO	200	201	µmol/mol	± 2
Nitrogênio	N ₂	Balanço			

Tolerância de preparação / Blend tolerance

: 5 % relativa / % relative

Estabilidade / Shelf life

: 24 meses / months

Temperatura recomendada para uso/ armazenagem

: 0 à / to 40 °C

Recommended storage and usage temperature

Pressão mínima de uso / Minimum

: 100 kPa

Comentários / Comments:

Mistura Padrão: Primário

Data de fabricação: 12/10/10

Mistura: Não Inflamável

Data de recebimento: 12/10/10

Método Analítico: Infravermelho

Data do ensaio: 13/10/10

Nº método / instrução: 40/ BR-INS-0027

Padrão de Referência: CO: 292,9 µmol/mol + N₂ Bal. (CIL 116609)

Rastreado a padrões de referência através do certificado: RBC/INMETRO 101218

Os resultados referem-se somente ao cilindro ensaiado.

A incerteza de medição declarada é baseada em uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência K=2,0, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%

Observações:

Responsável:

Rita Lima
QuímicaOs resultados declarados referem-se apenas ao item especificado. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem alterações
Linde Gases Ltda.Endereço Mailing Address / Local Site
Laboratório de Gases Especiais - LGE
Rod. D. Gabriel Paulino Bueno Couto, Km 65
CEP 13212-240 Bairro Japi - Jundiaí S.P.Telefone / Telephone
0800 725 4633Telefax / Telefax
(011) 4582 - 4669BR-PRO-0014A 1
<http://hiq.linde-gas.com.br>

ANEXO 3: PUBLICAÇÕES DERIVADAS DESTE TRABALHO

3.1. PEDIDO DE PATENTE

Titular: Universidade de São Paulo

Inventores: Aymer Yeferson Maturana Córdoba, Josmar Pagliuso e Helio Trebi

Titulo: Queimador tipo vórtice, processo para a combustão de glicerina bruta, loira e outros combustíveis, processo para acondicionamento de glicerina bruta sólida, glicerina bruta líquida ou loira e sistema de aquecimento instantâneo de glicerina bruta ou loira.

3.2. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

MATURANA, C. A.Y; PAGLIUSO, J. Thermal decomposition behavior of crude glycerin. In: 21st International Congress of Mechanical Engineering, Natal (RN), Brazil, 2011. 21st International Congress of Mechanical Engineering. Rio de Janeiro: ABCM, 2011.

MATURANA, C. A.Y ; PAGLIUSO, J. Methodology for full comparative assessment of crude glycerin combustion in a flame tube furnace. In: 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2010, Uberlandia (MG). 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. Rio de Janeiro: ABCM, 2010.

MAZAK, D. T.; AVILA, I.; MATURANA, C. A.Y.; CRNKOVIC, P. M. ; PAGLIUSO, J. Evaluation of Mutagenic Potential from emissions of direct combustion of diesel in flame tube furnace through Trad-SH Assay. In: 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2010, Uberlandia (MG). 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. Rio de Janeiro: ABCM, 2010.

MATURANA, C. A.Y. Combustión directa y gasificación de glicerina bruta: Una alternativa de aprovechamiento energético sustentable. In: X Encuentro Nacional y I Latinoamericano de Ingeniería Ambiental, Sanitaria y Áreas Afines, 2010, Quibdó. Memorias X Encuentro Nacional y I Latinoamericano de Ingeniería Ambiental, Sanitaria y Áreas Afines. Quibdó : Universidad Tecnológica del Chocó, 2010. v. 1.

MATURANA, C. A.Y ; PAGLIUSO, J. Aplicação da termogravimetria no desenvolvimento de um queimador para glicerina bruta e loira e outros combustíveis não

convencionais. In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2011, São Carlos (SP). São Carlos: Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2011.

MATURANA, C. A.Y ; PAGLIUSO, J. Combustão direta da glicerina bruta oriunda do processo do biodiesel de sebo bovino como alternativa energética sustentável In: II Simpósio sobre Resíduos, São Carlos (SP). São Carlos: Núcleo de Estudo e Pesquisa em Resíduos Sólidos - Universidade de São Paulo, 2011.

3.3. TRABALHOS COMPLETOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO

KOCH C.; MORTARI D.; ÁVILA I.; MATURANA A.Y.; MOREIRA A.; CRNKOVIC P.; Determination of activation energy of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry.

MATURANA, C. A.Y; PAGLIUSO, J. Thermal decomposition behavior of crude and technical glycerin.

MATURANA, C. A.Y ; PAGLIUSO, J. Methodology for full comparative assessment of crude and technical glycerins combustion in a flame tube furnace.

3.4. TRABALHOS COMPLETOS EM PREPARAÇÃO PARA SUBMISSÃO EM PERIÓDICOS

MATURANA, A.Y; PAGLIUSO, J. Crude and technical glycerins combustion, emissions and heat transfer.

MATURANA, A.Y ; PAGLIUSO, J. Rheological behavior of crude and technical glycerins.

MATURANA, A.Y ; PAGLIUSO, J. Swirl burner for crude and technical glycerins

MATURANA, A.Y; MAZAK, D.; AVILA, I.; HIRAI E.; CRNKOVIC, P.; PAGLIUSO, J. Preliminary assessment of mutagenic potential and aldehyde emissions of crude glycerin combustion.