



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de Guaratinguetá - SP

DIOGO GARCIA NUNES

**Estudo do comportamento térmico e cinético do glicerol bruto em atmosfera de
combustão e oxi-combustão.**

Guaratinguetá

2022

Diogo Garcia Nunes

**Estudo do comportamento térmico e cinético do glicerol bruto em atmosfera de
combustão e oxi-combustão.**

Texto para a defesa referente ao trabalho de mestrado apresentado à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Ivonete Ávila
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Adriana Maria da Silva

Guaratinguetá

2022

N972e	Nunes, Diogo Garcia Estudo do comportamento térmico e cinético do glicerol bruto em atmosfera de combustão e oxi-combustão / Diogo Garcia Nunes – Guaratinguetá, 2022. 68 f : il. Bibliografia: f. 59-68 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2022. Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ivonete Ávila Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Adriana Maria da Silva 1. Combustão. 2. Gases de combustão. 3. Biocombustíveis. I. Título.
	CDU 662.9(043)

DIOGO GARCIA NUNES

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

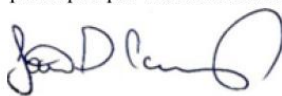
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. CARLOS MANUEL ROMERO LUNA

Orientador / UNESP Itapeva

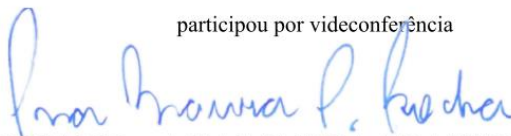
participou por videoconferência



PROF. DR. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR

UNESP/FEG

participou por videoconferência



PROF. DR. ANA MAURA ARAUJO ROCHA

Universidade Federal de Ouro Preto

participou por videoconferência

DADOS CURRICULARES

DIOGO GARCIA NUNES

NASCIMENTO 21/10/1993 – PINDAMONHANGABA / SP

FILIAÇÃO João Paulo Nunes
Maria Stela Garcia Pinto Nunes

2008/2010 Ensino Médio
Escola Prof. Alfredo Pujol

2011/2015 Bacharelado em Engenharia Química
FARO – Faculdade de Roseira

A Deus, a meus pais e meus irmãos que me incentivaram e apoiaram minha trajetória desde o começo.

AGRADECIMENTO

A Deus que me deu forças e me abençoou com mais essa etapa concluída de minha vida.

Agradeço ao Professor Dr. Carlos Manuel Romero Luna pela orientação e às professoras Dra. Ivonete Ávila e Dra. Adriana Maria da Silva pela coorientação, disponibilidade e pelos ensinamentos. A todos os professores da pós-graduação que contribuíram com meu aprendizado e formação durante o período do mestrado. À Dra. Gretta L. A. Arce Ferrufino, que me incentivou desde o início para que eu pudesse conhecer sobre o que é se tornar um pesquisador.

A todos os meus colegas do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC3), em especial à M.Sc Miriam Ricciulli de Oliveira quem apoiou na realização dos ensaios experimentais. À Professora Dra. Adriana Maria da Silva e ao seu aluno de mestrado João Lucas Marques Barros, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), que auxiliaram no desenvolvimento de parte do trabalho. À empresa Cargill que nos forneceu o glicerol.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado (433463/2019-01) e ao CNPq pelo apoio financeiro dos materiais necessários ao desenvolvimento do trabalho.

*“É preciso tentar não sucumbir
sob o peso de nossas angústias, e
continuar a lutar!”
(Albus Dumbledore)*

J. K. Rowling

RESUMO

O glicerol tem diversas aplicações nas indústrias química, de alimentos e rações, farmacêutica entre outras; no entanto, conforme a produção do biodiesel tem aumentado, o estoque do glicerol também aumentou significativamente. Para os grandes produtores de biodiesel, não é economicamente viável a purificação do glicerol, com isso ele acaba tornando-se um grande passivo ambiental. Como o mundo tem vivido um aumento gradual da demanda energética e nas emissões dos GEE, novas tecnologias para aproveitamento energético têm sido estimuladas, como por exemplo a implementação de biocombustíveis. Dentre eles os mais utilizados no Brasil e no mundo, o biodiesel, que é utilizado em grande maioria através de sua combustão. Entre as diversas formas de aproveitamento do glicerol temos a oxi-combustão, que por sua vez pode ser considerada um passo adiante da combustão, onde visa obter um gás de exaustão rico em CO_2 , para que assim, possa ser utilizado como insumo para a própria oxi-combustão, e subsequentemente ter sua captura. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento térmico e cinético da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto, determinando a melhor condição de queima em atmosfera de oxi-combustão. Foram estudadas atmosferas inertes com N_2 e CO_2 , além de uma atmosfera de combustão com ar sintético 21% de O_2 e 79% de N_2 e 3 diferentes composições para atmosfera de oxi-combustão sendo 20/80, 30/70 e 40/60 em % de O_2/CO_2 . A análise térmica considerou apenas a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para a determinação de índices, tais como, o índice de combustão através das curvas de TGA/DTG além das análises de DTA. A análise cinética usou o método Free Kinetics para determinar a energia de ativação em cada atmosfera de queima, onde foram utilizadas 3 razões de aquecimento sendo 10, 20 e $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando uma termobalança. Os resultados da análise térmica e cinética indicam que a melhor condição de oxi-combustão estudada seria 30/70, levando em consideração como principais resultados o índice de combustão e a energia de ativação média $79,9\text{ kJ/mol}$. Apesar dos índices e da energia de ativação, no geral demonstrarem melhor desempenho para a oxi-combustão 40/60, um fator que impactou muito nos resultados foi o índice de combustão e a utilização de menos O_2 , visando obter no final uma maior concentração de CO_2 no gás de exaustão.

Palavras Chaves: Glicerol. Combustão. Oxi-combustão. Energia de ativação. Índices de queima.

ABSTRACT

Glycerol has several applications in the chemical, food and feed, pharmaceutical, among others, however, as the production of biodiesel has increasing, the stock of glycerol has also increased significantly. For large biodiesel producers, it is not economically viable to purify glycerol, so glycerol ends up becoming a major environmental liability. As the world has experiencing a gradual increase in energy demand and GHG emissions, new technologies for energy use have been stimulated, such as the implementation of biofuels. Among the most used biofuels in Brazil and in the world, we have biodiesel, which is used in great majority through its combustion. Among the different ways of using glycerol, we have oxy-combustion, which in turn can be considered a step ahead of combustion, where it aims to obtain an exhaust gas rich in CO_2 so that it can be used as an input for oxy-combustion itself, and may subsequently have its capture. This work aims to evaluate the thermal and kinetic behavior of combustion and oxy-combustion of crude glycerol, determining the best burning condition in an oxy-combustion atmosphere. Inert atmospheres with N_2 and CO_2 were studied, in addition to a combustion atmosphere with synthetic air 21% of O_2 and 79% of N_2 and 3 different compositions for oxy-combustion atmosphere, being 20/80, 30/70 and 40/60 in % of O_2/CO_2 . The thermal analysis considered only the heating of 10 °C/min for the determination of indexes such as the combustion index through the TGA/DTG curves in addition to the DTA analysis. The kinetic analysis used the Free Kinetics method to determine the activation energy in each burning atmosphere, where 3 heating rates were used, being 10, 20 and 30 °C/min, using a thermobalance. The results of the thermal and kinetic analysis indicate that the best oxy-combustion condition studied would be 30/70, taking into account the combustion index and the average activation energy of 79.9 kJ/mol as main results. Although the indices and the activation energy in general demonstrate better performance for the 40/60 oxy-combustion, a factor that greatly impacted the results was the combustion index and the use of less O_2 , aiming to obtain in the end a greater concentration of CO_2 in the exhaust gas.

Keywords: Glycerol. Combustion. Oxy-combustion. Activation energy. Burn index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação.	19
Figura 2 - Aplicações industriais do glicerol.....	21
Figura 3 – Esquema do processo de oxi-combustão do carvão mineral.....	27
Figura 4 – Glicerol bruto.	30
Figura 5 – (a) Bomba calorimétrica IKA C2000; (b) Cadinho de inox e (c) vaso pressurizado de inox da bomba calorimétrica.	31
Figura 6 – Balança termogravimétrica acoplada com o espectro de massas.....	31
Figura 7 - Bancada experimental para o estudo da combustão e oxi-combustão.....	33
Figura 8 - Temperatura de ignição (Ti), Temperatura de Burnout (Tb) e Temperatura de pico (Tpx).....	34
Figura 9 - Planejamento experimental.....	39
Figura 10- Espectro de infravermelho do glicerol bruto.	42
Figura 11 - Curvas TGA/DTG do glicerol bruto em atmosferas inertes de (a) nitrogênio (100%) e (b) dióxido de carbono (100%) na razão de aquecimento de 10°C/min....	43
Figura 12 - Curvas DTA do glicerol bruto em atmosferas de (a) nitrogênio e (b) dióxido de carbono na razão de aquecimento de 10°C/min.	44
Figura 13 – Corrente de intensidade de íon dos principais fragmentos obtidos na combustão do glicerol bruto.	45
Figura 14 - Curvas TGA/DTG do glicerol bruto em atmosferas de (a) combustão; (b) oxi 20/80, (c) oxi 30/70 e (d) oxi 40/60 com razão de aquecimento de 10°C/min.	46
Figura 15 - Curvas DTA do glicerol bruto em atmosferas (a) combustão; (b) oxi 20/80, (c) oxi 30/70 e (d) oxi 40/60 com razão de aquecimento de 10°C/min.	48
Figura 16 - Conversão do glicerol bruto em função da temperatura em atmosferas inertes de N ₂ (100%) e CO ₂ (100%) com razão de aquecimento de 10°C/min.....	51
Figura 17 - Energia de ativação da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas inertes de N ₂ (100%) e CO ₂ (100%).	52
Figura 18 – Conversão do glicerol bruto em função da temperatura em atmosferas de combustão e oxi-combustão com razão de aquecimento de 10°C/min.	53
Figura 19 - Energia de ativação da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol de 95% de pureza.....	21
Tabela 2 – Composição das atmosferas de combustão e oxi-combustão.	40
Tabela 3 – Composição química e PCS do glicerol bruto.	41
Tabela 4 - Temperaturas onset, decomposição máxima e offset do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2	44
Tabela 5 – Temperaturas de ignição, máxima decomposição e burn-out da combustão e oxi- combustão do glicerol bruto.	47
Tabela 6 – Índices de queima do glicerol em atmosferas de combustão e oxi-combustão.	49
Tabela 7 - Energia de ativação média da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2	53
Tabela 8 – Energia de ativação média da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.....	55
Tabela 9 – Comportamento da energia de ativação da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto em função da conversão.	56
Tabela 10 – Balanço de energia na oxi-combustão do glicerol bruto.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CCS	Carbon Capture and Sequestration
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Differential Thermogravimetric Analysis
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Food and Agriculture Organization
FCC	Food Chimecals Codex
GEE	Gases de Efeito Estufa
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MW	MegaWatt
PCS	Poder Calorífico Superior
PDF	Probability Distribution Function
TGA	Termogravimetria
ULSD	Ultra-Low-Sulfur Diesel
USP	United States Pharmacopeia

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Grau de conversão	
$DTG_{m\acute{a}x}$	Taxa de perda de massa máxima	$[\% \cdot \text{min}^{-1}]$
$DTG_{m\acute{e}dio}$	Taxa de perda de massa média	$[\% \cdot \text{min}^{-1}]$
E_a	Energia de ativação	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
S	Índice de combustão	$[\% \cdot (\text{k}^3 \cdot \text{min}^2)^{-1}]$
T_b	Temperatura de <i>burnout</i>	$[^{\circ}\text{C}]$
T_i	Temperatura de ignição	$[^{\circ}\text{C}]$
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura máxima de perda de massa	$[^{\circ}\text{C}]$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.1.1	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	BIOCOMBUSTÍVEIS	18
2.2	BIODIESEL	19
2.3	GLICEROL	20
2.4	APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO GLICEROL	23
2.5	OXI-COMBUSTÃO	26
2.5.1	Oxi-combustão de combustíveis líquidos	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	MATÉRIA PRIMA	30
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	30
3.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	32
3.3.1	Temperaturas de ignição e burn-out.....	33
3.3.2	Índices de queima.....	34
3.3.3	Análise cinética – energia de ativação	36
3.4	BALANÇO DE ENERGIA	38
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL	41
4.1.1	Composição química	41
4.1.2	Comportamento térmico do glicerol bruto em atmosferas inertes de N₂ (100%) e CO₂ (100%)	42
4.1.3	Espectroscopia de massa	45
4.2	ANÁLISE TÉRMICA DA COMBUSTÃO E OXI-COMBUSTÃO DO GLICEROL BRUTO	46
4.3	ÍNDICES DE QUEIMA.....	49
4.4	ANÁLISE CINÉTICA	50
4.4.1	Decomposição térmica em atmosfera de N₂ e CO₂.....	50
4.4.2	Combustão e oxi-combustão	53
4.5	BALANÇO DE ENERGIA	56

5	CONCLUSÃO	58
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas o mundo tem enfrentado diversos problemas, tais como o aumento da demanda de energia, o esgotamento das reservas de petróleo, e o aquecimento global resultado do aumento das emissões de Gases Efeito Estufa (GEE). O uso de combustíveis fósseis tem provocado o aumento do principal componente dos GEE, o dióxido de carbono (CO_2), esse fato tem estimulado pesquisas sobre combustíveis renováveis visando a redução da emissão de GEE e do seu impacto ambiental (CORONADO *et al.*, 2014; HARON *et al.*, 2018).

Entre os diversos combustíveis renováveis está o biodiesel, o qual tem grande potencial para contribuir na redução das emissões de GEE e principalmente do CO_2 . A produção do biodiesel gera um subproduto denominado glicerol, o qual não pode ser descartado na natureza tornando-se um problema ambiental e econômico crescente, pois a produção e as reservas mundiais de glicerol encontram-se em expansão, assim é necessária a busca por novas aplicações para o glicerol (PINHEIRO *et al.*, 2018). A produção mundial de biodiesel tem aumentado rapidamente nos últimos anos, atingindo 28,3 milhões de toneladas métricas em 2014, depois em 2016 mais de 30,8 Mm^3 (OECD-FAO, 2017). Foi estimado que a produção de biodiesel crescerá aproximadamente 4,5% anualmente, atingindo 41 Mm^3 em 2022 (PINHEIRO *et al.*, 2018).

O glicerol obtido da produção do biodiesel possui características as quais o impedem de ser utilizado como um insumo nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos, de rações e alimentos, isso devido à presença de impurezas resultantes de catalisadores utilizados no processo de transesterificação (PAZ, 2013). Para os produtores de biodiesel seria muito caro aplicar o processo de refinamento do glicerol bruto para obtenção de glicerol puro, portanto, o glicerol bruto gerado durante o processo de produção do biodiesel é frequentemente considerado como um produto residual (JIANG; AGRAWAL, 2014; LEONETI *et al.*, 2012).

No Brasil, o biodiesel se usa de forma misturada com o diesel em uma porcentagem específica. Em 2020 foi atingida a meta adicionar 13% de biodiesel no diesel, porém em 2021 via decreto presidencial, devido ao aumento no preço dos combustíveis e dos biocombustíveis, o teor de biodiesel no diesel apresentou uma redução para 10% (BRASIL, 2021). Mesmo com essa redução via decreto, as expectativas são boas, pois com a volta da economia mundial pós pandemia de COVID-19, espera-se que a porcentagem do biodiesel presente no diesel continue a aumentar.

Existem escassas tecnologias de produção do biodiesel sem a coprodução do glicerol, porém ainda estão em fase de desenvolvimento e são economicamente inviáveis (HE *et al.*, 2017). A literatura apresenta alguns métodos promissores para a utilização do glicerol bruto como fonte de energia sustentável, por exemplo na indústria de combustíveis para a produção de hidrogênio, gás de síntese, álcool e bio-óleo, também como um aditivo de combustíveis para melhorar a qualidade da combustão, tornando-se lucrativo, e mais fácil de ser aproveitado quando comparando à biomassa (ANITHA *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2017), no entanto esses métodos ainda estão sendo pesquisados. Dessa forma, a busca por novas formas de aproveitamento do glicerol é de extrema importância a fim de garantir a sustentabilidade da produção de biodiesel, devido a seu grande estoque e pouca utilização, o qual poderia tornar um grande passivo ambiental (CORONADO *et al.*, 2014; CRNKOVIC *et al.*, 2012; QUISPE *et al.*, 2013).

Atualmente, há uma tendência nos processos de geração de energia a base de combustíveis compostos de carbono, sejam em estado sólido, líquido ou gasoso, a inserção dos processos de captura de carbono visando a redução da emissão de CO₂ dos gases de exaustão. Dessa forma, os sistemas de combustão tradicionais passariam a ser adaptados para funcionar em uma condição de oxi-combustão. No século XXI, uma questão importante para a nossa sociedade é o desenvolvimento de métodos alternativos para diminuir as emissões de GEE e poluentes do ar.

O processo de combustão com ar gera como principais componentes no gás de exaustão o CO₂, H₂O, O₂ e NO_x (NEMITALLAH *et al.*, 2019), no entanto a oxi-combustão foi desenvolvida para fornecer um gás de exaustão com uma maior concentração de CO₂ (acima de 90%). Na oxi-combustão é utilizada uma mistura de O₂ e CO₂, com uma concentração de O₂ superior ou igual a 21% (WANG *et al.*, 2019), o gás de exaustão se compõe principalmente de CO₂ e H₂O, onde o CO₂ é reciclado no processo de queima para o controle da temperatura (NEMITALLAH *et al.*, 2019).

De acordo com Peng *et al.*, (2016) e Wang *et al.*, (2017) a tecnologia de combustão normal não é adequada para reciclar diretamente o CO₂, porque a concentração de CO₂ no gás de exaustão está entre 10% a 15%, o que levaria a um alto consumo de energia para separar o CO₂ dos demais gases e aplicar a sua captura. A ausência de N₂ na atmosfera de oxi-combustão, diminui-se drasticamente os níveis de NO_x chegando a ser apenas 25% quando comparado com as emissões em atmosfera de combustão com ar sintético, além disso, o gás de exaustão apresenta uma redução de volume o que reduziria os custos de operação e manutenção (NEMITALLAH *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2016).

Apesar dos trabalhos envolvendo o uso glicerol bruto como combustível, ainda são poucos os estudos sobre a geração de energia através da oxi-combustão do glicerol bruto. Assim, o estudo da oxi-combustão do glicerol mostra-se relevante, uma vez que, além de aproveitar a energia contida no glicerol, permitirá obter um gás de exaustão rico em CO_2 para a sua subsequente captura, com isso a oxi-combustão poderá ser implementada nas usinas de geração de energia já existentes, assim contribuindo significativamente na redução das emissões de CO_2 .

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento térmico e cinético da queima do glicerol bruto em atmosferas de combustão e oxi-combustão.

1.1.1 Objetivos específicos

1. Realizar a caracterização físico-química do glicerol bruto.
2. Investigar o comportamento térmico e cinético do glicerol bruto em atmosfera inerte de N_2 e CO_2 .
3. Analisar o comportamento térmico da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.
4. Avaliar o efeito do CO_2 no comportamento térmico e cinético na oxi-combustão do glicerol bruto.
5. Determinar a energia de ativação da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são produzidos principalmente a partir de matérias naturais de base biológica e origem não fóssil podendo ser desde uma simples folha de árvore, até dejetos humanos. Os biocombustíveis surgiram como uma das novas fontes de energia renovável e tem o potencial de substituir parcial ou totalmente os combustíveis derivados de petróleo, dessa forma reduzindo as emissões de GEE reduzindo os efeitos do aquecimento global (QUISPE *et al.*, 2013).

Atualmente os biocombustíveis são classificados em três gerações, onde os da primeira geração são derivados de biomassas que são utilizadas para produção de alimentos (milho, cana-de-açúcar, soja, óleo de canola, entre outros). Os de segunda geração são produzidos a partir de biomassas que não podem ser utilizadas como alimentos (palha de cana-de-açúcar, casca de soja, resíduos em geral). Finalmente, a terceira geração constituída por algas, microalgas e micro-organismos (PURICELLI *et al.*, 2021; SIVAMANI *et al.*, 2018). Além disso, há estudos que mostram que já existe a quarta geração de biocombustíveis, que são aqueles derivados dos processos de obtenção dos biocombustíveis de segunda geração (ZABED *et al.*, 2019).

Dentre os biocombustíveis líquidos podemos citar o biodiesel, óleo vegetal tratado com hidrogênio (HVO), bioetanol, biocombustíveis líquidos sintéticos, álcoois superiores e álcoois mistos, sendo que estes podem ser produzidos tanto na segunda geração quanto na terceira e quarta geração (PURICELLI *et al.*, 2021). O biodiesel é um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais. O biodiesel é utilizado em mistura do diesel comum para aumentar a estabilidade e o fator de decomposição, atualmente já existem as misturas contendo 20% de biodiesel (B20), 30% de biodiesel (B30) e até a utilização do biodiesel puro (B100) onde os números equivalem a porcentagem de biodiesel no diesel, ou seja, atualmente já existem automóveis que conseguem utilizar o biodiesel no lugar do diesel (EUROPEAN COMMISSION, 2020; PURICELLI *et al.*, 2021).

Alguns estudos, a fim de produzir um substituto do diesel desenvolveram o HVO, que é um diesel parafínico derivado de biomassa, também conhecido como diesel verde, ele é denominado diesel renovável pois é derivado diretamente de biomassa. A sua produção pode ser feita através de processos de hidroprocessamento e/ou processos termoquímicos tais como pirólise e gaseificação. O HVO não contém em sua estrutura oxigênio, moléculas aromáticas nem enxofre (DOUVARTZIDES *et al.*, 2019; PURICELLI *et al.*, 2021).

Bioetanol é o álcool produzido por duas etapas, na primeira ocorre a fermentação de carboidratos com leveduras e a segunda a remoção da água. Atualmente o etanol é misturado à gasolina em 27% do volume. Ele é utilizado como combustível no Brasil desde o século XX em meados de 1970 e atualmente o etanol é o biocombustível mais representativo na matriz energética brasileira (KARP *et al.*, 2021).

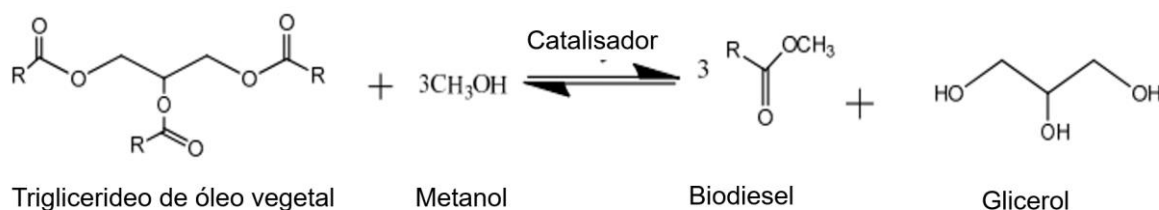
Os biocombustíveis líquidos sintéticos são produzidos através de processos termoquímicos como a pirólise, liquefação e a gaseificação de matéria prima não fossilizada. Dentre os diversos produtos nesses processos tem-se a biogasolina, o bioquerosene e o diesel verde, uma vantagem dos biocombustíveis líquidos sintéticos, é que suas propriedades podem ser semelhantes ou superiores comparado com seus equivalentes fósseis (PURICELLI *et al.*, 2021).

Os álcoois superiores são álcoois de cadeias longas, tais como o butanol e o pentanol, eles têm melhores propriedades comparado às dos álcoois inferiores (metanol e etanol) como maior quantidade de carbono e hidrogênio, e com isso uma maior densidade energética. Esses álcoois podem ser obtidos através da fermentação de biomassa assim como os álcoois inferiores e também por conversão do gás de síntese. Os álcoois mistos são misturas entre metanol, etanol e butanol (PURICELLI *et al.*, 2021; RAJESH KUMAR; SARAVANAN, 2016).

2.2 BIODIESEL

O biodiesel é um éster monoalquílico de ácidos graxos obtido a partir da reação reversível de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou na gordura animal com álcool (etanol ou metanol) e na presença de catalisador (NaOH, KOH ou H₂SO₄) (GUPTA; KUMAR, 2012; LEONETI *et al.*, 2012; QUISPE *et al.*, 2013; STEINMETZ *et al.*, 2013; TREJDA *et al.*, 2011). A Figura 1 exibe a reação de transformação do triglicerídeo em biodiesel e no subproduto glicerol (KNOTHE; RAZON, 2017).

Figura 1 – Reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de NDA-UMAR *et al.*, (2018).

O uso do biodiesel como um combustível, alternativo para o diesel vindo do petróleo, tem sido visto como uma estratégia de transição importante na busca de novas fontes de energia. O biodiesel pode ser produzido a partir de muitas fontes renováveis; estas incluem vários tipos de óleos vegetais como babaçu, canola, palmeira, oleaginosas, semente de rabanete, entre outras (PINHEIRO *et al.*, 2018).

A revista OECD-FAO, (2017) mostrou que a produção mundial de biodiesel tem crescido nos anos recentes. Em 2016 mais de 30,8 milhões de metros cúbicos (Mm³) foram produzidos, 7,5% a mais que em 2015. Os principais produtores em 2016 foram a União Europeia com 10,7 Mm³ sendo um total de 34,7% da produção mundial, os Estados Unidos com 5,5 Mm³, seguido do Brasil com 3,8 Mm³, Indonésia 3 Mm³ e a Argentina com 3 Mm³. Foi estimado que no futuro a produção de biodiesel vai crescer por aproximadamente 4,5% anualmente podendo chegar a produzir 41 Mm³ em 2022, além disso espera-se que a União Europeia continue sendo a principal produtora e consumidora de biodiesel, e que países como Argentina, Estados Unidos, Brasil, Tailândia e Indonésia continuarão liderando o mercado de biodiesel (PINHEIRO *et al.*, 2018).

Um detalhe técnico muito importante é que a produção do biodiesel gera um subproduto, o glicerol bruto, geralmente 10 % da massa total de biodiesel produzido é composto de glicerol bruto (QUISPE *et al.*, 2013). A grande demanda de biodiesel faz que sejam produzidas grandes quantidades de glicerol bruto. Assim, um intenso debate centrou-se sobre este problema importante na produção de biodiesel: a inevitável produção de glicerol como subproduto com um baixo valor comercial (JIANG; AGRAWAL, 2014; LEONETI *et al.*, 2012).

2.3 GLICEROL

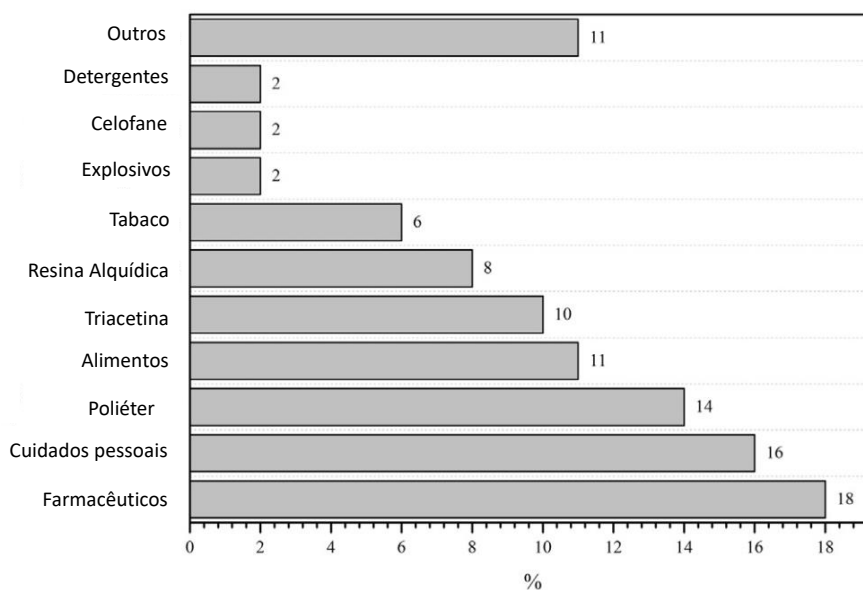
O nome oficial da substância pura segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol (CORDOBA, 2011; CRNKOVIC *et al.*, 2012). A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas do glicerol com 95% de pureza. O glicerol puro é utilizado como matéria prima para várias aplicações industriais, a Figura 2 mostra suas principais aplicações (CORNEJO *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2017).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol de 95% de pureza.

Fórmula molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molar	92g/mol
Ponto de fusão	17,8°C
Ponto de ebulição	290°C
Viscosidade a 18°C	1,5kg/m. s
Massa específica	1,261g/mL
Ponto de fulgor	160°C
Resíduo de ignição	< 0,01 m%
Calor de fusão a 18°C	198,83J/g
Temperatura de autoignição	400°C
Ponto crítico	492°C
Pressão crítica	42,5atm
Tensão superficial	64kN/m
Calor específico	2,424J/g°C
Calor de combustão	18,1MJ/kg
Constante dielétrica (25°C)	44,4
Momento dipolo (Debye)	2,7

Fonte: Adaptado de Mota *et al.*, (2017).

Figura 2 - Aplicações industriais do glicerol.



Fonte: Adaptado de Cornejo *et al.*, (2017).

O glicerol apresenta diferentes denominações, as quais dependem do seu grau de pureza ou do refino em que se encontre, sendo:

- Glicerol bruto ou cru, definido como uma mistura de glicerol, álcool, sais, água, mono, di ou triglicerídeos, ácidos graxos, livres, ésteres e matéria orgânica, subproduto direto do processo do biodiesel (CORDOBA, 2011).

- Glicerol loiro, comercial, ou semi-refinado, quando produzido a partir do glicerol bruto, é geralmente submetido a processos de evaporação, filtração e adição de químicos, resultando em uma remoção parcial do álcool e outras substâncias (CORDOBA, 2011).

- Glicerol refinado ou chamado de glicerina refinada possui classificações baseadas nas normas da farmacopeia dos Estados Unidos (USP), sendo as que cumprem requisitos para serem utilizadas para alimentos e medicamentos, e do código americano de produtos químicos para alimentos (FCC), que podem ser usadas para alimentos (CORDOBA, 2011).

Em 2016, aproximadamente 342 mil m³ de glicerol foram produzidos no mundo (OECD-FAO, 2017). Cerca de 60 a 65% da produção total de glicerol é gerada como subproduto do biodiesel (CIRIMINNA *et al.*, 2014), mesmo que o glicerol de alta pureza tenha aplicações na indústria de alimentos, cosméticos e farmacêutica, é muito caro para os produtores de biodiesel refinar o glicerol bruto em glicerol de alta pureza, portanto, o glicerol bruto gerado durante o processo é frequentemente considerado como um produto residual (JIANG; AGRAWAL, 2014; LEONETI *et al.*, 2012).

Um dos métodos para aproveitar o glicerol bruto é através da combustão; no entanto, torna-se difícil por conta da sua baixa densidade energética, alta temperatura de ignição, formação de acroleína, alta viscosidade, do alto conteúdo de sais, presença de metanol e alguns ésteres. Alguns pesquisadores desenvolveram queimadores de alta turbulência revestido com refratários para uso na combustão de glicerol bruto, embora a combustão fosse possível, as emissões de GEE eram significativamente maiores quando comparado a outros biocombustíveis (CRNKOVIC *et al.*, 2012; STEINMETZ *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2016). Com isso o glicerol está deixando de ser tratado como um produto residual na produção do biodiesel (QUISPE *et al.*, 2013; SILVEIRA *et al.*, 2017).

2.4 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO GLICEROL

A literatura apresenta uma quantidade significativa de trabalhos sobre as diversas alternativas para o aproveitamento do glicerol, as quais vão desde a geração de energia, produção de biocombustíveis e químicos (GUPTA; KUMAR, 2012; HE *et al.*, 2017; PINHEIRO *et al.*, 2018; QUISPE *et al.*, 2013). No contexto de geração de energia, apesar de seu baixo poder calorífico e elevada temperatura de ignição, alguns trabalhos têm demonstrado o potencial uso do glicerol bruto como um combustível (JIANG; AGRAWAL, 2014).

Crnkovic *et al.*, (2012) determinaram a energia de ativação da decomposição térmica do glicerol bruto e sebo bovino em meio oxidante simulando uma combustão. Através de ensaios de análise térmica em uma faixa de temperaturas entre 25 e 600°C em atmosfera de ar sintético, a energia de ativação foi determinada usando o modelo Free-Kinetics. Os resultados demonstraram que os valores da energia de ativação obtidos na etapa de pré-ignição, isto é conversão entre 0 e 45%, exibe que o glicerol bruto requer valores mais altos de energia de ativação para iniciar o processo de combustão. Os autores verificaram uma relação direta entre a energia de ativação e o atraso da ignição. Os dados obtidos neste estudo podem ser usados para o desenvolvimento e projeto de novas câmaras de combustão e motores de combustão interna para combustíveis não tradicionais.

Yuan *et al.*, (2016) usaram a análise térmica para estudar o comportamento térmico de misturas glicerol–diesel (micro emulsão), onde verificaram o efeito de diferentes concentrações de glicerol, assim como a cinética da combustão e da pirólise. Os resultados da análise térmica demonstraram que as diferentes misturas estudadas apresentaram curvas de TGA similares, o qual revela similaridades na decomposição oxidativa e inerte. A adição de surfactante e glicerol para formar a micro emulsão provocou um aumento da temperatura de decomposição e da taxa de decomposição. Embora as misturas glicerol-diesel apresentem energia de ativação comparável, a mistura com maior quantidade de glicerol tem uma energia de ativação muito maior e uma alta taxa de conversão em atmosfera de ar. As misturas glicerol-diesel apresentam um atraso na ignição, o qual pode levar a uma combustão incompleta e provocar emissões mais poluentes quando usado em motores.

Angeloni *et al.*, (2016) investigaram a combustão do glicerol bruto, através da queima de gotas em um forno tubular vertical e comparadas com diferentes misturas de glicerol puro com água, álcool e sais. A mudança do tamanho da gota durante a queima foi determinada através de imagens registradas por uma câmera de alta velocidade. Os resultados demonstraram que as curvas de evolução de diâmetro do glicerol bruto, foram comparadas com aquelas do glicerol puro e suas misturas com água, álcoois e sais. As gotas de glicerol puro tiveram um comportamento idêntico às gotas de glicerol bruto. Os autores observaram nos ensaios micro explosões das gotas, as quais estavam associados os sais alcalinos.

Setyawan *et al.*, (2016) estudaram as características de combustão e ignição de glicerol bruto em comparação a outros combustíveis tais como diesel, biodiesel e etanol, além disso, verificaram o efeito das impurezas sobre o comportamento da combustão do glicerol bruto. Para isto, usaram gotas de glicerol bruto e os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos para o diesel, biodiesel e etanol. Características tais como tempo de retardo da ignição, tempo de queima e taxa de queima (que determina a velocidade com que ocorre a queima) foram estudados com o uso de câmara de alta velocidade. Os resultados demonstraram que para uma temperatura constante, o tempo de retardo da ignição segue a seguinte ordem: glicerol puro > glicerol bruto > etanol > biodiesel > diesel, no entanto, a taxa de queima teve a seguinte ordem: glicerol bruto > diesel > biodiesel > glicerol puro, isto sugere que as impurezas, principalmente água e metanol tem influenciado as características da combustão do glicerol bruto.

Almazrouei e Janajreh, (2017) estudaram o comportamento cinético, usando quatros modelos diferentes: Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham Marrier e Método Diferencial, do glicerol bruto comparando-o ao glicerol com finalidade de avaliar o potencial do glicerol bruto como um reagente para produção de gás de síntese, desta forma conseguiram obter resultados significativos sendo a produção de um gás de síntese composta pela fração molar de 0,56 de H₂ e 0,42 de CO, comprovando o potencial para o glicerol.

Presciutti *et al.*, (2018) realizaram uma análise de energia e exergia (sendo o maior trabalho teórico possível de ser obtido conforme o ambiente de referência interaja até o equilíbrio com o sistema) de uma usina térmica de oxi-combustão alimentada com glicerol. Os resultados da análise demonstraram um bom desempenho da usina térmica (62% de eficiência energética e 22% de eficiência exergética) quando comparado com os tradicionais queimadores. Além disso, os autores comprovaram que a oxi-combustão permite atingir elevadas temperaturas, limitando a emissão de poluentes derivados da combustão de glicerol tais como a acroleína. Os autores apontam que o CO₂ gerado na queima pode ser subsequentemente sequestrado.

Gibson *et al.*, (2019) investigaram a viabilidade técnica da combustão do glicerol em um reator de leito fluidizado. Obtiveram resultados promissores para o leito com diâmetro de 100 mm, podendo ser observado as bolhas ao sair do leito subindo e explodindo, além das chamas de cor azul, indicando a queima do CO (monóxido de carbono) isso a 700° C, porém não observadas a 800 e 900°C. Foram escutados sons de estalos, que Gibson *et al.*, (2019) descreveram como reação entre oxigênio e hidrogênio (em bolhas). De acordo com Gibson *et al.*, (2019), pelo fato do CO ser um combustível de difícil queima, tem-se CO mais presente no gás de exaustão. Dentre os parâmetros que afetaram a combustão do glicerol, estava a variação da temperatura de 700 para 900°C.

Eaton *et al.*, (2019) examinaram as características da combustão e as emissões de combustíveis em emulsão de glicerol (glicerol, água, surfactante e diesel de teor ultrabaixo de enxofre e biodiesel-ULSD), em um motor a diesel de seis cilindros e um megawatt de velocidade. Os combustíveis em emulsão de glicerol tiveram boa competitividade com os combustíveis de teste, porém exibiram baixa qualidade de combustão e baixa densidade energética comparada ao ULSD. Os autores apontaram que a emulsão de glicerol alcançou uma alta eficiência de combustão apesar de uma menor volatilidade e menores temperaturas de chama adiabática. Como resultado das emissões, obtiveram altos teores de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados por causa da combustão incompleta.

Muelas *et al.*, (2020) estudaram a combustão de gota única do glicerol bruto e glicerol dessalinizado em mistura com acetais, obtendo resultados diferentes, tanto para as taxas de queima, micro explosões e seus pontos de ebulição, nas comparações das misturas, podendo ser relativo ao teor de sal. As duas misturas tiveram comportamentos semelhantes à da queima do glicerol bruto, porém com uma conversão mais rápida. Outro resultado importante, foi a diminuição das emissões de CO no gás de exaustão.

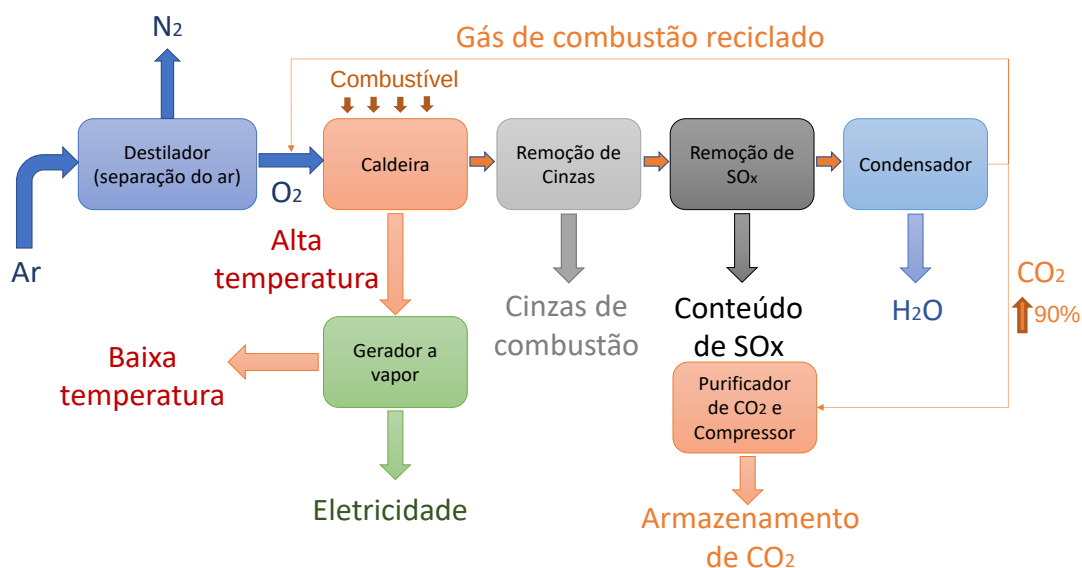
Cadavez e De Souza-Santos, (2021) utilizaram uma mistura de glicerol como aditivo para o bagaço de cana-de-açúcar, em um processo de gaseificação. O uso do glicerol como agente ligante facilita a alimentação da mistura no gaseificador, assim evitando o acúmulo de detritos e partículas nestes, e com isso evitando a necessidade de manutenções periódicas do equipamento. Os autores concluíram que o glicerol adicionado à mistura, em concentrações entre 33 e 45%, pode se mostrar de grande valor, aumentando a eficiência energética do gaseificador além da economia de manutenção do equipamento.

2.5 OXI-COMBUSTÃO

No processo de oxi-combustão o combustível é queimado usando uma mistura entre uma concentração de 21% ou mais de O_2 (com pureza acima de 95%), e uma corrente de CO_2 reciclado proveniente do gás de exaustão. A recirculação de CO_2 tem como finalidade controlar a temperatura da queima. O gás de exaustão da oxi-combustão exibe uma alta concentração de CO_2 e contém uma baixa concentração de vapor de água (BABINSKI *et al.*, 2018; BABIŃSKI *et al.*, 2019).

A Figura 3 exibe um esquema do processo de oxi-combustão do carvão mineral para geração de energia. O processo inicia-se com a obtenção do O_2 , onde o ar do meio ambiente passa por uma operação de destilação fracionada gerando uma corrente de O_2 e N_2 . Na caldeira, são alimentados o combustível e uma mistura entre O_2 vindo da operação de destilação fracionada e CO_2 reciclado do gás de exaustão. A queima do combustível nessa condição gera um gás de exaustão em alta temperatura com uma concentração de CO_2 entre 90 e 95%. O gás de exaustão que sai da caldeira passa por uma operação de remoção de cinzas, na sequência por um processo de remoção dos compostos sulfurados e finalmente por um condensador para remoção do vapor de H_2O . Após os processos de limpeza do gás de exaustão, uma fração do CO_2 é reciclada para a caldeira com o intuito de diminuir a temperatura, e a fração restante passa por uma etapa de purificação e compressão do CO_2 para seu subsequente armazenamento (WANG *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2015).

Figura 3 – Esquema do processo de oxi-combustão do carvão mineral.



Fonte: Adaptado de Zheng et al., (2015).

A oxi-combustão tem diferentes características de transferência de calor, queima, ignição e menores níveis de emissão de NO_x . Como o gás de exaustão consiste em uma mistura de CO_2 e H_2O , na oxi-combustão esse gás de exaustão é reciclado no intuito de substituir o nitrogênio removido do ar, assim mantendo o volume suficiente de gás na caldeira e podendo controlar a temperatura da chama. Na oxi-combustão é mais provável que a queima possa ser operada o mais próximo da estequiometria, mantendo uma proporção entre O_2 e CO_2 , assim conseguindo controlar a temperatura de queima dentro dos limites desejados (700 a 900°C) (NEMITALLAH et al., 2019).

A oxi-combustão apresenta diferentes características da combustão, dentre elas: (1) para que se tenha uma temperatura de chama adiabática parecida com uma combustão normal em atmosfera de ar, a concentração de O_2 deve ser de 30%, sendo que para a combustão usa-se 21%, assim sendo necessário que aproximadamente 60% do CO_2 seja reciclado; (2) as altas proporções de CO_2 e H_2O aumenta a emissividade dos gases e (3) a massa específica do gás de exaustão da oxi-combustão é maior, devido ao fato que a massa molecular de CO_2 é de 44u e o de N_2 são só 28u (NEMITALLAH et al., 2019).

2.5.1 Oxi-combustão de combustíveis líquidos

Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos sobre a oxi-combustão de combustíveis líquidos (ABDELAAL *et al.*, 2021). A maioria dos trabalhos disponíveis estudaram a oxi-combustão de óleo pesado, isto devido a sua importância industrial. A seguir apresenta-se uma revisão dos trabalhos que abordam a oxi-combustão de diferentes combustíveis líquidos.

Ben-Manosur *et al.*, (2015) investigaram as características da oxi-combustão do óleo pesado em um forno down-fired utilizando o modelo de simulação: função de densidade de probabilidade não pré-fixada (PDF). Os resultados verificam que na oxi-combustão se gera menos fuligem, também foi observado que quanto maior a concentração de O_2 , maior a concentração de CO no gás de exaustão.

Wang *et al.*, (2017) realizaram um estudo sobre a oxi-combustão de óleo pesado analisando a distribuição de chama, temperatura e a emissão de poluentes. Foi encontrado que a oxi-combustão foi estável utilizando 29% de O_2 , obtendo uma similaridade com a combustão usando ar sintético. Alimentando gradualmente a quantidade de O_2 , foi obtida uma chama mais larga e curta, com o aumento da temperatura de chama. Com relação aos gases emitidos, em condições de oxi-combustão, teve uma diminuição na quantidade de NO.

Younes *et al.*, (2017) avaliaram a diferença da queima de óleo pesado na combustão e oxi-combustão usando como base a tecnologia empregada por Saudi Aramco e a General Electric que emprega a oxi-combustão em conjunto com a captura de carbono. O estudo constatou que houve grande melhoria de queima em oxi-combustão além da redução de 50% das emissões de NO_x . Os testes também serviram para viabilizar o uso da oxi-combustão em uma usina de 2800 MW com a captura de carbono de forma sinérgica com uma refinaria, assim podendo otimizar o desempenho energético.

Yang *et al.*, (2017) estudaram a oxi-combustão de misturas de bio-óleo derivado da pirólise rápida de biomassa com querosene em diferentes concentrações de O_2 . Os resultados mostraram que a eficiência da queima depende diretamente da concentração de O_2 e da proporção de bio-óleo na mistura. Os melhores resultados foram obtidos para uma atmosfera com 30% de O_2 e uma mistura com 15% de bio-óleo.

Wang *et al.*, (2019) estudaram a propagação de chama na ignição e a estabilidade da queima na oxi-combustão de óleo pesado. Os resultados obtidos demonstram que em oxi-combustão com concentração de 29% de O_2 obteve-se uma maior propagação de chama, porém comparando a oxi-combustão com concentração de 21% de O_2 da combustão, teve-se menor velocidade de propagação.

Abdelaal *et al.*, (2021) analisaram o estudo da oxi-combustão com querosene atomizada com intuito de observar o efeito da recirculação do gás de combustão misturado com O_2 para a diminuição do NO_x e aumento do CO_2 para futura captura e armazenamento de carbono. Os melhores resultados foram obtidos quando utilizado a proporção de 30-40% na massa do gás reciclado, onde obteve-se uma diminuição de 90% do NO_x no final do processo, isso devida a menores temperaturas e melhor mistura dos gases, no entanto a eficiência da transferência de calor tem uma diminuição.

Serrano *et al.*, (2021) estudaram o processo de combustão e oxi-combustão da gasolina utilizando O_2 e gás de exaustão reciclado em um motor monocilíndrico. Os resultados mostram que numa razão estequiométrica de 60-70% de gás de exaustão reciclado com 40-30% de O_2 em massa, obtém-se uma melhor eficiência de combustão, e mantem a integridade do motor. Também pode-se observar que a chance de detonação é reduzida com a oxi-combustão.

Dentre as inúmeras aplicações destinadas ao aproveitamento energético do glicerol, o uso no campo energético é limitado pelo seu baixo poder calorífico e pelo risco de produzir acroleína durante a queima. Estudos mostram que a oxi-combustão pode ser uma solução para evitar a formação de acroleína, que é instável em altas temperaturas entre 930 e 1000°C, uma vez que o glicerol é queimado em temperaturas abaixo de 1000 °C (CORONADO *et al.*, 2014; PRESCIUTTI *et al.*, 2018; QUISPE *et al.*, 2013). A acroleína em uma concentração de 0,07 mg/m³ no ar pode causar desconforto respiratório e irritação nos olhos, com isso a acroleína tende a ter grande importância do ponto de vista toxicológico e durante a queima do glicerol pode haver a geração desse composto, porém em uma concentração inferior a 0,1 mg/m³ no ar, a acroleína não demonstra caráter cancerígeno (CORDOBA, 2011; FARIA *et al.*, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

O glicerol bruto (Figura 4) utilizado nesse trabalho foi fornecido pela empresa Cargill (Avaré/SP). Para o estudo da combustão foi usado ar sintético 5.0 (grau de pureza do gás de 5 casas) e para criar a atmosfera de oxi-combustão foram usados oxigênio 5.0 e dióxido de carbono 5.0.

Figura 4 – Glicerol bruto.



Fonte: Autoria própria.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

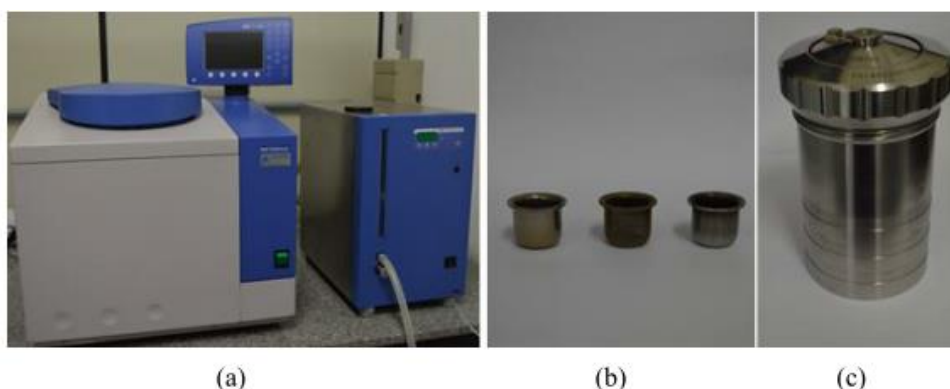
A caracterização do glicerol é necessária com o objetivo de correlacionar o seu comportamento térmico e cinético com as suas propriedades físico-químicas.

Análise elementar – A análise elementar é uma técnica utilizada para determinar a concentração de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) de uma substância. A análise foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo/SP em um analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series II.

Espectroscopia de infravermelho (FTIR) – Esta análise qualitativa foi realizada com a finalidade de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura orgânica e inorgânica do material. A análise foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo/SP em um analisador elementar - Perkin Elmer (modelo Spectrum 100).

Poder calorífico - O poder calorífico superior (PCS) foi determinado experimentalmente em triplicata através de uma bomba calorimétrica modelo IKA C2000 (Figura 5) disponível no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC3) do Departamento de Energia (FEG/UNESP).

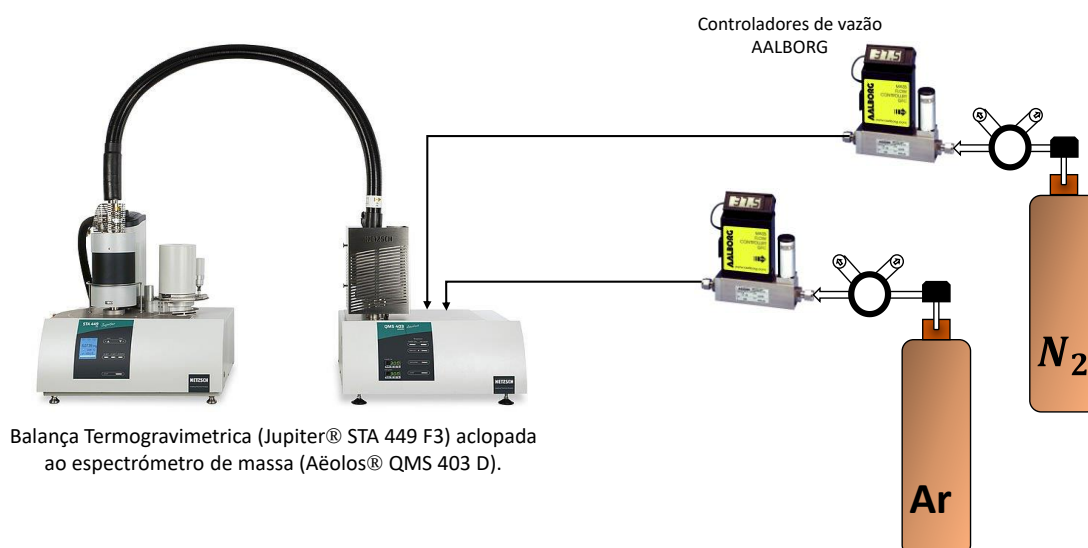
Figura 5 – (a) Bomba calorimétrica IKA C2000; (b) Cadinho de inox e (c) vaso pressurizado de inox da bomba calorimétrica.



Fonte: Autoria própria.

Espectroscopia de massa – Os componentes liberados pela combustão do glicerol foram analisados utilizando um sistema simultâneo da NETZSCH Lading Thermal Analysis com o - STA 499 F3 (Jupiter®) acoplado ao -QMS 403 D (Aëolos®) (Figura 6) disponível no Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) localizado no INPE - Cachoeira Paulista. Os valores dos fragmentos das substâncias utilizadas são encontrados no software do equipamento.

Figura 6 – Balança termogravimétrica acoplada com o espectro de massas.



Balança Termogravimétrica (Jupiter® STA 449 F3) acoplada ao espectrômetro de massa (Aëolos® QMS 403 D).

Fonte: Autoria própria.

3.3 ANÁLISE TÉRMICA

Para estudar o comportamento térmico de um material, é necessário o uso das técnicas de análise térmica. Segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) a análise térmica é o estudo da relação entre a propriedade e a temperatura de uma amostra em um ambiente com atmosfera controlada (LEVER *et al.*, 2014).

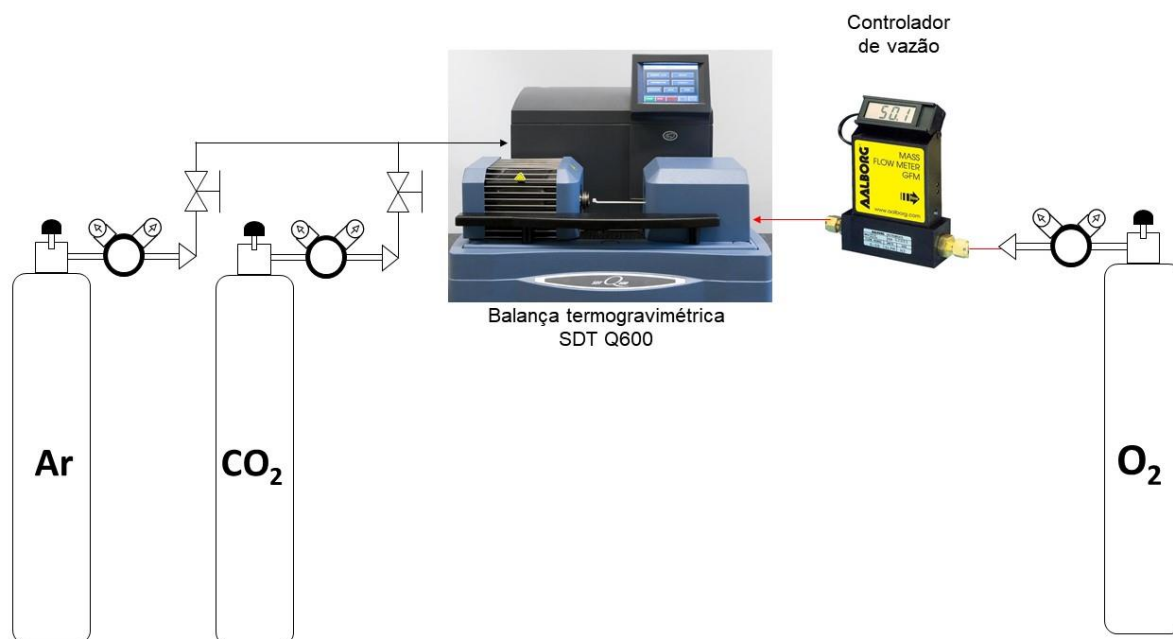
A análise térmica apresenta diversas técnicas, onde a termogravimetria (TGA) e a derivada da termogravimetria (DTG) são usadas com maior frequência para estudar o comportamento térmico de diversos materiais. A termogravimetria é uma técnica utilizada para determinar a variação de massa em função da temperatura ou do tempo. A variação da massa em função da temperatura gera uma curva, denominada curva TGA, a qual fornece informações sobre o comportamento da amostra quando submetida a um aumento da temperatura (IONASHIRO, M. F. *et al.*, 2004).

A curva da derivada termogravimétrica, ou curva DTG, corresponde à primeira derivada da curva TGA. Através da curva DTG é possível identificar picos, os quais estão associados a eventos (físicos ou químicos), de variação de massa em função da temperatura. Os picos apresentam uma área proporcional à diminuição ou ganho de massa na amostra, assim permitindo observar a intensidade dos eventos (IONASHIRO, M. F. *et al.*, 2004).

Através da análise das curvas TGA e DTG podem ser determinados alguns parâmetros, os quais permitem avaliar a queima e a oxidação de combustíveis, como por exemplo a temperatura de ignição (T_i) e a temperatura de burn-out (T_b), que são as temperaturas do início e final da queima respectivamente. Na curva DTG se registra a máxima temperatura da perda de massa (T_{max}) que é a temperatura onde se registra a maior decomposição de uma amostra. Assim, a taxa máxima de perda de massa (DTG_{max}) em função da temperatura, sendo determinada em ($\% \text{ min}^{-1}$), é obtida através das curvas de DTG (CRNKOVIC *et al.*, 2012; LU; CHEN, 2015; RIBEIRO, 2017; WANG *et al.*, 2009).

A Figura 7 apresenta a bancada experimental para o estudo do comportamento térmico do glicerol em condições de combustão e oxi-combustão. A bancada experimental está composta principalmente por uma termobalança TGA-DSC SDT Q600 da TA Instruments, disponível no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC₃). Para a injeção do O₂ foi utilizada uma entrada secundária de gases na termobalança. Para ajustar a concentração de oxigênio na atmosfera de oxi-combustão foi necessário o uso de um controlador de vazão volumétrica da marca AALBORG.

Figura 7 - Bancada experimental para o estudo da combustão e oxi-combustão.



Fonte: Autoria própria.

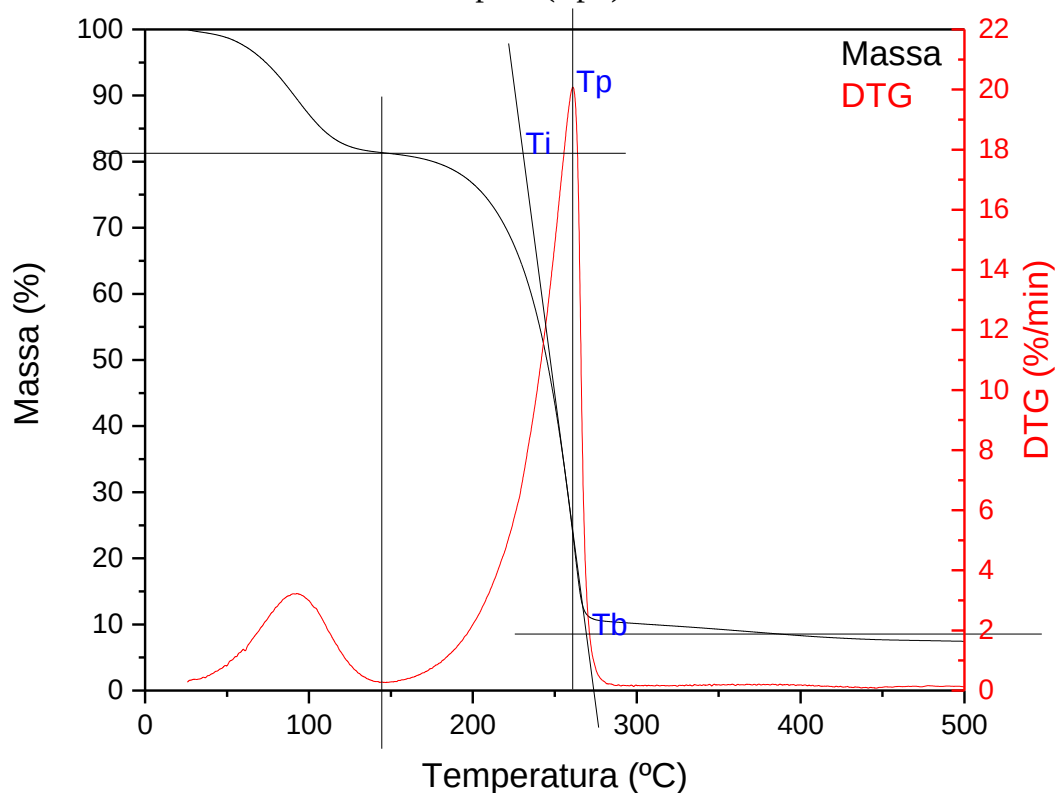
3.3.1 Temperaturas de ignição e burn-out

A temperatura de ignição e burn-out são parâmetros muito importantes para o projeto de sistemas de combustão. De acordo com Yang *et al.*, (2005) o conhecimento da temperatura de ignição é muito importante para o projeto de queimadores. A temperatura de ignição indica o ponto onde substâncias voláteis são emitidas de um combustível e essas começam a entrar em combustão. Quando a temperatura de ignição é baixa, indica uma facilidade em provocar a queima do combustível (JIA, 2021). A temperatura de burn-out indica o final da decomposição térmica do combustível e pode ser associada à taxa de combustão (lenta ou rápida).

Para determinar as temperaturas de ignição e burn-out utilizando a curva TGA e DTG, foi utilizada a metodologia de interseção (LI *et al.*, 2011; LU; CHEN, 2015; RIBEIRO, 2017; WANG *et al.*, 2009). A Figura 8 exibe as curvas TGA e DTG, assim como o traçado requerido no método de interseção. Para determinar a primeira intersecção e assim a determinar a temperatura de ignição, traça-se uma reta vertical no começo do pico de maior intensidade utilizando a curva DTG, e onde a reta coincidir com a curva de TGA, traça-se uma reta horizontal assim encontrando o primeiro ponto.

Para encontrar os subsequentes pontos traça-se outra reta vertical no maior ponto do pico de maior intensidade (T_{P1}) e onde essa reta coincidir com a curva de TGA, traça-se uma reta transversal utilizando a maior quantidade de pontos coincidindo sobre a curva de TGA. O encontro da curva transversal com a horizontal será o ponto onde está localizada a temperatura de ignição (T_i). Para determinar a temperatura de burn-out, utiliza-se o mesmo procedimento, porém utilizando o último pico de decomposição da DTG para determinar a linha transversal, e traça-se uma linha horizontal por cima do final da curva de TGA, obtendo o maior número de pontos coincidentes. Assim a intersecção da linha transversal com a linha horizontal dará o ponto onde se localiza a temperatura de burn-out (T_b).

Figura 8 - Temperatura de ignição (T_i), Temperatura de Burnout (T_b) e Temperatura de pico (T_{px}).



Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Índices de queima

Os índices de queima utilizados neste trabalho foram: índice de combustão (S), índice de inflamabilidade (C), índice de ignição (Di) e índice de burn-out (Df). O índice de ignição (Di) reflete diretamente ao desempenho da ignição, enquanto o índice de burnout (Df) reflete no desempenho da queima.

Onde quanto maior o valor de D_i , mais fácil a ignição, e quanto maior o valor de D_f , maior será a eficiência da queima (AICH *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2012). Os índices de ignição e burnout podem ser calculados conforme as equações (1) e (2). O índice de inflamabilidade (C) quantifica tanto o grau de dificuldade do processo de queima do combustível quanto a taxa de queima. Ou seja, um valor de C mais alto representa uma estabilidade na combustão (CHEN *et al.*, 2018; KUAN *et al.*, 2020). O índice de inflamabilidade pode ser calculado conforme a equação (3).

O índice de combustão (S) é usado para avaliar o desempenho da combustão assim, quanto maior for seu valor numérico, melhor será a reatividade do material, mesmo que sendo um combustível puro ou uma mistura de combustíveis (BURATTI *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2011; RIBEIRO, 2017). O índice de combustão pode ser calculado conforme a equação (4).

$$D_i = \frac{DTG_{\max}}{t_i \cdot t_p} \quad (1)$$

$$D_f = \frac{DTG_{\max}}{\Delta_{t1/2} \cdot t_p \cdot t_f} \quad (2)$$

$$C = \frac{DTG_{\max}}{T_i^2} \quad (3)$$

$$S = \frac{DTG_{\max} \cdot DTG_{\text{med}}}{T_i^2 \cdot T_b} \quad (4)$$

Onde $DTG_{\max}$ e DTG_{med} são as derivadas primeiras das taxas de perda máxima e média de massa em relação ao tempo, T_i e T_b são as temperaturas de ignição e burn-out em Kelvin (K) respectivamente e t_i , t_p e t_f são os tempos associados às temperaturas de ignição, maior decomposição e burn-out.

3.3.3 Análise cinética – energia de ativação

Com o intuito de prever o comportamento cinético de um material utiliza-se a energia de ativação ($E\alpha$) assim, determinando o valor da energia necessária para que a reação seja iniciada, podendo assim dizer que quanto menor o valor da energia de ativação, menor será o consumo de energia para que então se inicie a reação. Diversos trabalhos usaram métodos para determinar a cinética da queima do glicerol em atmosfera de combustão (ALMAZROUEI; JANAJREH, 2017; CASTELLÓ *et al.*, 2011; CRNKOVIC *et al.*, 2012; DOU *et al.*, 2009). Outros avaliaram a cinética do glicerol em misturas com outros combustíveis, por exemplo, a mistura de glicerol e diesel (YUAN *et al.*, 2016) e para misturas de glicerol e biomassa (BARTOCCI *et al.*, 2020).

Para determinar a energia de ativação e a cinética da combustão e na oxi-combustão foi utilizado o Model Free Kinetics. O Model Free Kinetics é baseado nos métodos isoconversionais para calcular a energia de ativação ($E\alpha$) em função do grau de conversão (α) da reação química (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999).

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (5)$$

Para muitas reações, a equação de Arrhenius fornece uma boa descrição da dependência da temperatura na constante de velocidade, tem-se então a equação (6) geral da análise cinética. Esta equação permite calcular a energia de ativação ($E\alpha$) para a conversão (α).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

Sendo $k(T)$ a constante de taxa reação, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação em função do grau de conversão (α), A e E os parâmetros de Arrhenius e R a constante universal dos gases (kJ/mol.K). Sob condições não-isotérmicas pode-se eliminar a dependência explícita do tempo na equação (6), substituindo-se pela razão de aquecimento ($\beta = dT/dt$) e algumas manipulações matemáticas, obtém-se a equação (7):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \right) = \frac{1}{\beta} \cdot k(T) \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

Sendo a constante de velocidade (k) expressa de acordo com a equação de Arrhenius (8) o fator pré-exponencial é A e o R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a constante universal dos gases, tem-se:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

Substituindo as equações (6), (7) e (8) obtém-se a equação (9).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} \left[A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \cdot f(\alpha) \quad (9)$$

Então segue para equação (10):

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (10)$$

Na próxima equação (11) é representada a integração da equação (6) da temperatura (T_0), onde a conversão de α é zero, até a temperatura T e conversão α .

$$\int_{T_0}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (11)$$

Então se $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá aproximar-se, conforme a equação (12):

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{R}{E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

Substituindo a equação (9) na (8), consegue-se obter a equação (13).

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_{\alpha} g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R_{\alpha}} \cdot \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (13)$$

Então este método permite isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear. Mas para processos complexos, determinar este tipo de função torna-se algo difícil, porque se for assumida de forma incoerente, poderá ocorrer erros na determinação da cinética. Com isso serão consideradas 3 razões de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min). O grau de conversão (α) é a fração reagida em um determinado tempo (t), obtida nas curvas TGA de acordo com a equação (5), sendo m a massa da amostra que varia com o tempo (t), m_0 a massa inicial da amostra e m_∞ a massa da amostra no final do processo em estudo.

Sendo E_α a energia de ativação relacionada a cada valor de α [kJ/mol], β a razão de aquecimento (K/min), T_α a temperatura [K] relacionada a cada valor de α e $g(\alpha)$ a forma integral de $f(\alpha)$. A energia de ativação é obtida para cada valor de grau de conversão com base na inclinação da reta dada por $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ em função de $1/T_\alpha$. Utiliza-se o Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) na determinação dos coeficientes lineares para todos os valores de α calculados.

3.4 BALANÇO DE ENERGIA

Um aspecto muito importante no processo de geração de energia através da oxidação, é que a energia consumida para produzir o O_2 necessário para a queima do combustível deve ser menor que a energia gerada (EG). A energia consumida (EC) compreende basicamente a energia necessária para obter o O_2 em uma pureza específica. A energia gerada é a energia liberada durante a queima do combustível na atmosfera de oxidação. A energia consumida para obter o O_2 é determinada pelo fator de consumo energético (MJ/kg de O_2) da tecnologia usada para a produção do O_2 . Para determinar a energia liberada é necessário considerar uma base de cálculo (massa de glicerol bruto) e seu Poder Calorífico Inferior (PCI), determinada usando as equações (14) e (15). Finalmente se considera a determinação de uma proporção entre a energia gerada e consumido, sendo quanto maior o fator mais conveniente será a geração de energia.

A equação (14) é utilizada para determinar a concentração de H_2O presente na amostra.

$$PCS_{bu} = \frac{PCS_{bs}}{1 - M} \quad (14)$$

Com a equação (15) é possível determinar o valor do PCI .

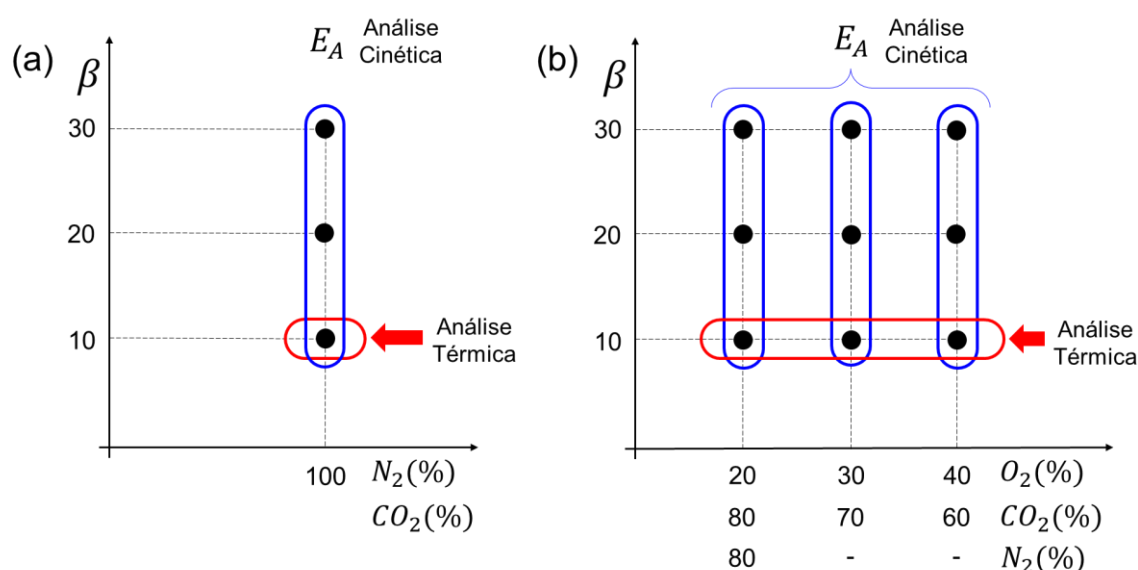
$$PCI = PCS_{bu} - 2241,7 \left(\frac{9H}{100} - \frac{M}{100} \right) \quad (15)$$

Onde PCS_{bu} é o poder calorífico em base úmida determinado experimentalmente em (kJ/kg), e PCS_{bs} o poder calorífico em base seca teórico (kJ/kg), M a concentração em % de água, H a concentração em % de hidrogênio experimental e PCI o poder calorífico inferior (kJ/kg).

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nesse trabalho para os ensaios na termobalança foram usadas amostras de aproximadamente 5 mg de glicerol bruto em um cadinho de alumina com tampa. Para a análise térmica, os ensaios foram realizados considerando uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e para a análise cinética foram consideradas três razões de aquecimento ($10, 20$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A Figura 9a esquematiza os ensaios de análise térmica e cinética do glicerol bruto em atmosferas inertes puras de N_2 e CO_2 . A Figura 9b esquematiza os ensaios de análise térmica e cinética do glicerol bruto em atmosfera de combustão com ar sintético e oxi-combustão considerando três concentrações diferentes de CO_2 e O_2 .

Figura 9 - Planejamento experimental.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 apresenta a composição dos gases que serão considerados nos ensaios experimentais. Todos os ensaios foram realizados em duplicata para garantir a confiabilidade dos resultados. Beta representa a taxa de aquecimento em °C/min e as atmosferas de oxi-combustão apresentaram uma denominação sendo 20/80 para oxi-combustão de 20% de O₂ e 80% de CO₂, 30/70 para 30% de O₂ e 70% de CO₂ e 40/60 para 40% de O₂ e 60% de CO₂.

Tabela 2 – Composição das atmosferas de combustão e oxi-combustão.

Atmosfera	% O₂	% N₂	% CO₂
Combustão	20	80	-
Oxi 20/80	20	-	80
Oxi 30/70	30	-	70
Oxi 40/60	40	-	60

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL

4.1.1 Composição química

A Tabela 3 apresenta a composição química e poder calorífico do glicerol bruto usado e comparado com o glicerol estudado por outros autores. Os resultados consultados da literatura apresentam diferenças devido principalmente à matéria prima usada para a produção do biodiesel. Crnkovic *et al.*, (2012) utilizaram o glicerol bruto derivado do processo de transesterificação de sebo bovino como matéria prima para a produção de biodiesel. Bohon *et al.*, (2011) e Steinmetz *et al.*, (2013) compararam diversos tipos de glicerol, **A** glicerol puro (glicerina USP), **B** glicerol metilado (glicerol bruto) e **C** glicerol dimetilado (glicerol loiro), sendo que **B** e **C** foram obtidos do processo de transesterificação de gordura animal de frango para produção de biodiesel.

O glicerol estudado nesse trabalho é derivado da produção de biodiesel a partir do óleo de soja virgem. Assim tendo maior semelhança à glicerina (USP) usada no trabalho de Bohon *et al.*, (2011), onde o grau de pureza é maior. Observa-se uma diferença entre os valores de PCS, isso deve-se a uma maior concentração de oxigênio e uma menor concentração de carbono. Os gliceróis B e C utilizados nos trabalhos de Bohon *et al.*, (2011) e Steinmetz *et al.*, (2013), apresentam diferenças significativas devido principalmente as matérias primas e condições usadas na produção do biodiesel.

Tabela 3 – Composição química e PCS do glicerol bruto.

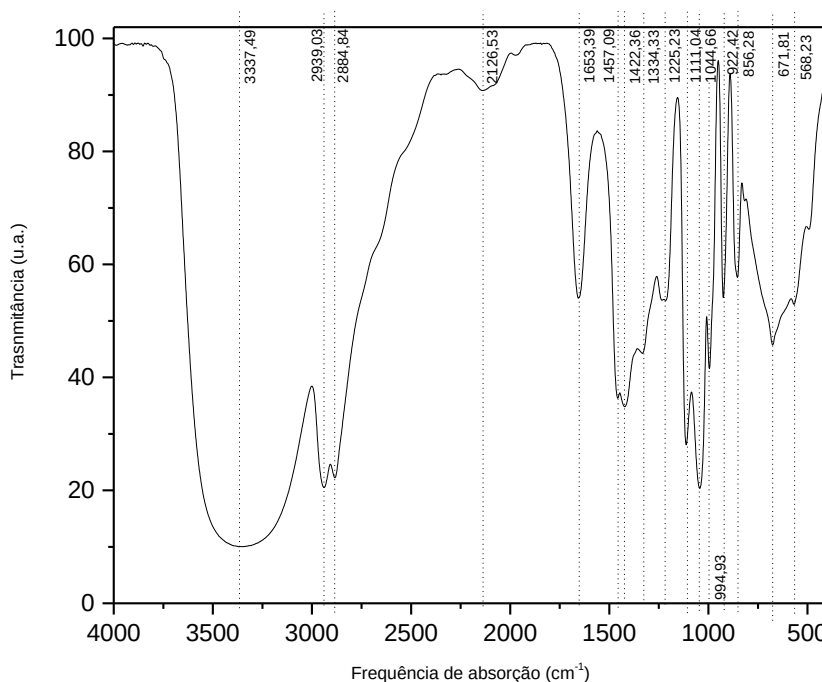
	Neste trabalho	Crnkovic <i>et al.</i> , (2012)	Bohon <i>et al.</i> , (2011)			Steinmetz <i>et al.</i> , (2012)	
			A	B	C	B	C
Carbono (%)	32,18	50,2	39,1	42,05	67,27	45,21	49,46
Hidrogênio (%)	8,85	9,7	8,7	10,14	11,43	10,4	9,57
Oxigênio (%)	58,93	37,5	52,2	43,32	17,06	41,79	37,72
Nitrogênio (%)	<0,05	2,6	0	<0,05	<0,05	<0,31	<0,27
PCS (MJ/kg)	15,3	25,5	16	21,8	20,6	22,7	26

A – Glicerol puro (USP); **B** – Glicerol metilado (bruto); **C** – Glicerol dimetilado (loiro).

Fonte: Autoria própria.

A análise do espectro de infravermelho permite verificar a presença dos grupos funcionais presentes no glicerol bruto conforme mostra a Figura 10. A banda larga centrada em $3337,49\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas, isso pode ser atribuído a um teor de água presente no material. As bandas em $2939,03$ e $2884,84\text{ cm}^{-1}$ são características dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H atribuído as ligações do próprio glicerol. A banda em $1653,39\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a deformação angular da ligação O-H, isso é associado aos grupos hidroxilas presentes na composição do glicerol. As bandas de absorção entre $1111,04$ e $1044,66\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos de C-O de álcoois saturados, secundário e primário respectivamente (BASAIAHGARI *et al.*, 2018; BASTOS, *et al.*, 2019; DEMAMAN ORO *et al.*, 2019).

Figura 10- Espectro de infravermelho do glicerol bruto.



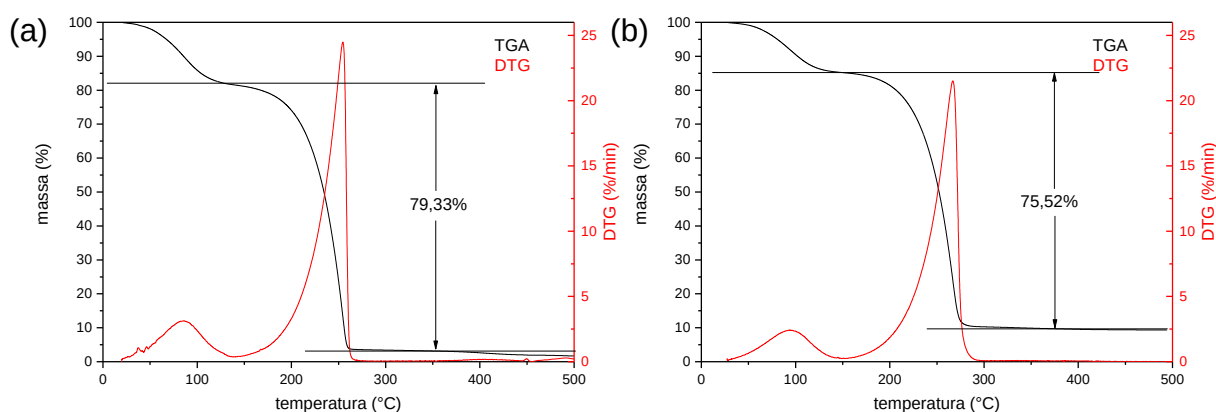
Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Comportamento térmico do glicerol bruto em atmosferas inertes de N₂ (100%) e CO₂ (100%)

A Figura 11 apresenta as curvas TGA/DTG da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosfera de N₂ (100%) e CO₂ (100%). O glicerol bruto exibe comportamentos semelhantes durante a sua decomposição térmica em ambas as atmosferas.

A curva TGA indica que o glicerol bruto tem uma decomposição maior em atmosfera de N_2 , corroborado pela maior perda de massa. Nas curvas DTG em ambas as atmosferas se observam dois picos, o primeiro associado à vaporização da água e o segundo à decomposição térmica do glicerol bruto. Analisando as curvas DTG, a decomposição do glicerol bruto em atmosfera de N_2 (Figura 11a) exibe um pico levemente maior quando comparado com a curva DTG em atmosfera de CO_2 (Figura 11b), indicando que o glicerol bruto exibe uma maior reatividade em atmosfera de N_2 . A menor reatividade do glicerol bruto na atmosfera de CO_2 poderá ter algum efeito durante a sua queima em atmosfera de oxi-combustão.

Figura 11 - Curvas TGA/DTG do glicerol bruto em atmosferas inertes de (a) nitrogênio (100%) e (b) dióxido de carbono (100%) na razão de aquecimento de $10^\circ C/min$.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 apresenta as temperaturas inicial (onset), decomposição máxima e final (offset) da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 . As temperaturas de onset e offset foram determinadas utilizando a metodologia descrita no item 3.3.1. A decomposição térmica do glicerol bruto em atmosfera de CO_2 exibe maiores temperaturas, esse aumento das temperaturas em atmosferas de CO_2 pode ser devido a suas propriedades físico-químicas. Considerando a mesma razão de aquecimento, o CO_2 tende a absorver maior quantidade de calor durante o aquecimento devido a sua capacidade calorífica ser menor que de N_2 , com isso o CO_2 apresenta uma temperatura final superior, como apresentado na Tabela 4. Outros fatores como a transferência de calor por convecção e a influência da difusividade térmica são menores para o CO_2 (VALDÉS *et al.*, 2016).

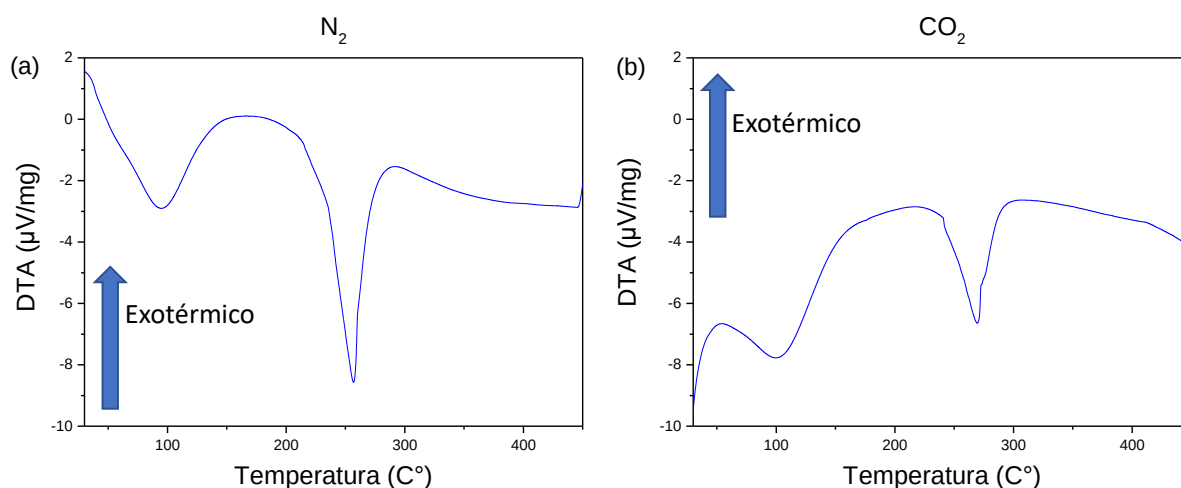
Tabela 4 - Temperaturas onset, decomposição máxima e offset do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 .

Temperatura (°C)	N_2	CO_2
Onset	225	237
Decomposição máxima	255	267
Offset	259	274

Fonte: Autoria própria

A Figura 12 apresenta as curvas DTA do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 . Através da análise da curva DTA pode-se determinar a natureza exotérmica e endotérmica dos eventos durante a análise térmica. Na curva DTA, a orientação do pico indicará se o evento é endotérmico (para baixo) ou exotérmico (para cima). A decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 exibem dois eventos de natureza endotérmica, o primeiro ao redor de 100°C associado à vaporização da água contida no glicerol bruto e o segundo evento, de maior intensidade, está associado tanto à vaporização quanto a decomposição térmica do glicerol bruto como apontado por Castello *et al.*, (2011). Na curva DTA do glicerol bruto em atmosfera de N_2 (Figura 12a), o segundo evento apresenta uma maior intensidade devido a sua elevada difusividade do combustível em atmosfera de N_2 .

Figura 12 - Curvas DTA do glicerol bruto em atmosferas de (a) nitrogênio e (b) dióxido de carbono na razão de aquecimento de 10°C/min.



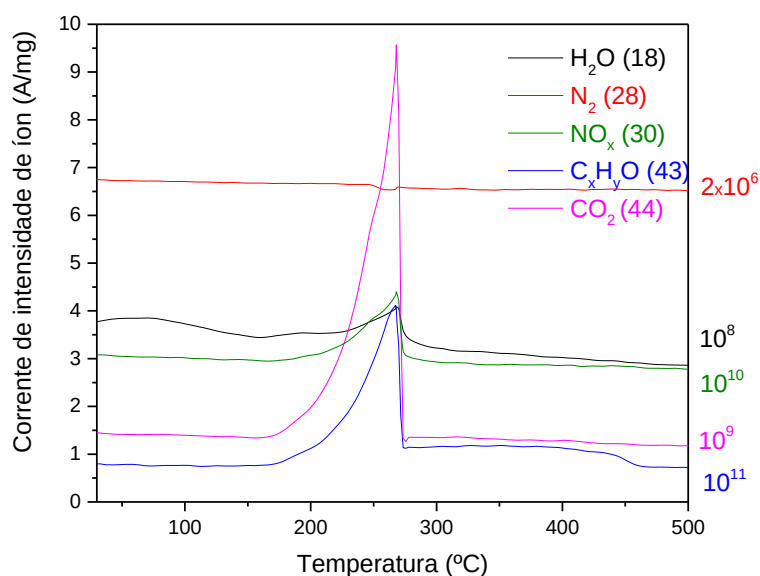
Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Espectroscopia de massa

A Figura 13 apresenta o espectro de massas da combustão do glicerol. Os fragmentos 17 e 18 (m/z) estão associados à H_2O , 28 (m/z) atribui-se ao N_2 , 30 (m/z) são atribuídos a algumas substâncias derivadas do nitrogênio e chamadas de NO_x (NO e NO_2), 43 (m/z) pode ser atribuído aos compostos orgânicos contendo um átomo de oxigênio $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ e 44, 45 e 46 (m/z) atribui-se ao CO_2 pois mantém os mesmos padrões. Para a construção da Figura 12, os fragmentos de cada substância foram multiplicados por fatores numéricos para que possam ser comparados os eventos de cada espectro dentro de um único gráfico.

Na Figura 13 observa-se que os picos das intensidades ocorrem na mesma faixa de temperaturas. A combustão com ar do glicerol gera principalmente CO_2 e H_2O , entretanto também há a presença de outras substâncias. O espectro de massa do H_2O registra uma perturbação no fragmento próximo dos 100°C , o qual corresponde a vaporização de H_2O contida no glicerol bruto, depois o espectro registra um pico de maior intensidade associado a formação da H_2O durante a combustão. O espectro de massa do N_2 , na temperatura de 260°C exibe um ligeiro pico para baixo, indicando que o nitrogênio proveniente do ar sintético reage durante a combustão do glicerol bruto, isto poderia explicar a formação do NO_x .

Figura 13 – Corrente de intensidade de íon dos principais fragmentos obtidos na combustão do glicerol bruto.

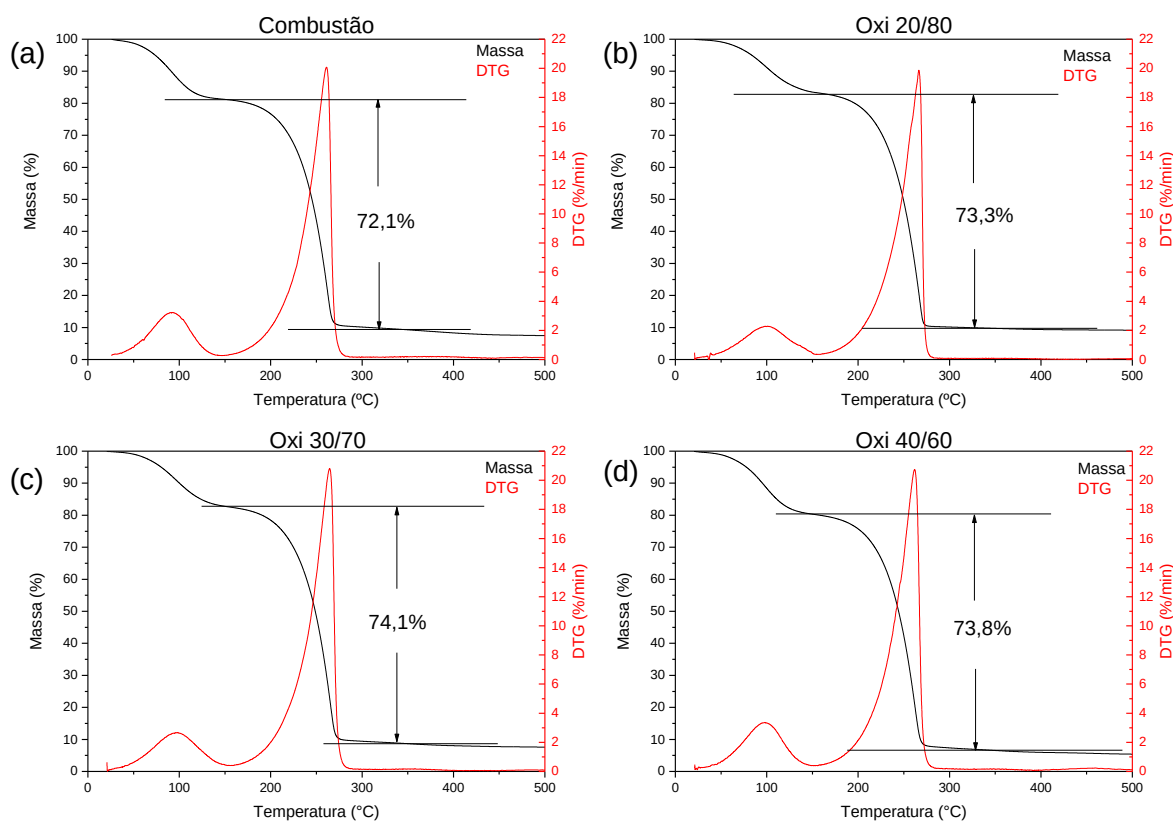


Fonte: Autoria própria.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA DA COMBUSTÃO E OXI-COMBUSTÃO DO GLICEROL BRUTO

O comportamento térmico do glicerol bruto em atmosfera de combustão e oxi-combustão foi avaliado através da análise das curvas TGA/DTG considerando uma razão de aquecimento de 10 °C/min. Na Figura 14, as curvas TGA/DTG demonstram que a decomposição térmica do glicerol bruto em ambas as atmosferas apresentam um comportamento semelhante, pois tiveram perdas de massa muito próximas, sendo 72,1% em combustão e nas atmosferas de oxi-combustão foram 73,3%, 74,1% e 73,8% para as atmosferas de 20/80, 30/70 e 40/60, respectivamente. A curva TGA/DTG da combustão do glicerol bruto, apresenta um comportamento muito semelhante ao reportado por Crnkovic *et al.*, (2012). As curvas DTG da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto apresentam dois eventos. O primeiro evento, de menor intensidade, corresponde à vaporização da água contida no glicerol bruto, no intervalo de 90°C e 150°C, o segundo evento de maior intensidade, corresponde à queima do glicerol bruto, a qual inicia acima dos 150°C e termina próximo dos 275°C.

Figura 14 - Curvas TGA/DTG do glicerol bruto em atmosferas de (a) combustão; (b) oxi 20/80, (c) oxi 30/70 e (d) oxi 40/60 com razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autoria própria.

O comportamento da decomposição térmica do glicerol bruto tanto em atmosfera de combustão e das diferentes atmosferas de oxi-combustão estudadas são semelhantes. Esse comportamento foi reportado no trabalho de Irfan *et al.*, (2012) onde a combustão e oxi-combustão de biomassa exibiram padrões de taxa de perda de massa e reatividade muito semelhantes. Babinski *et al.*, (2018), CRUZ e CRNKOVIC, (2016) relataram que as faixas de temperaturas onde ocorre a decomposição da amostra em atmosfera oxi-combustão se assemelham a da combustão para o caso do carvão e biomassa respectivamente.

A Tabela 5 exhibe as temperaturas de ignição, máxima decomposição e *burn-out* do glicerol bruto em atmosferas de combustão e oxi-combustão. As temperaturas foram obtidas através da análise das curvas TGA/DTG seguindo a metodologia apresentada no item 3.3.1. Na Tabela 5, as temperaturas exibem diferentes valores tanto na combustão e oxi-combustão do glicerol bruto. A combustão tem as temperaturas de ignição e máxima de composição mais baixas, no entanto a temperatura de *burn-out* é maior quando comparado às atmosferas de oxi-combustão.

A queima do glicerol bruto nas diferentes atmosferas de oxi-combustão estudadas, apresentam de forma geral um ligeiro aumento nas temperaturas de ignição e máxima decomposição, no entanto a temperatura de *burn-out* tem uma redução do seu valor. Observa-se que conforme aumenta a concentração de O_2 o valor da temperatura de ignição atinge um valor máximo, no entanto a temperatura de máxima decomposição tem uma redução gradual e continua, finalmente a temperatura de *burn-out* atinge um valor mínimo quase estável. Segundo Valdés *et al.*, (2016) o aumento das temperaturas pode estar associado principalmente à alta concentração de CO_2 na oxi-combustão, devido a sua característica de transferência de calor por convecção que ser menor do que a do N_2 .

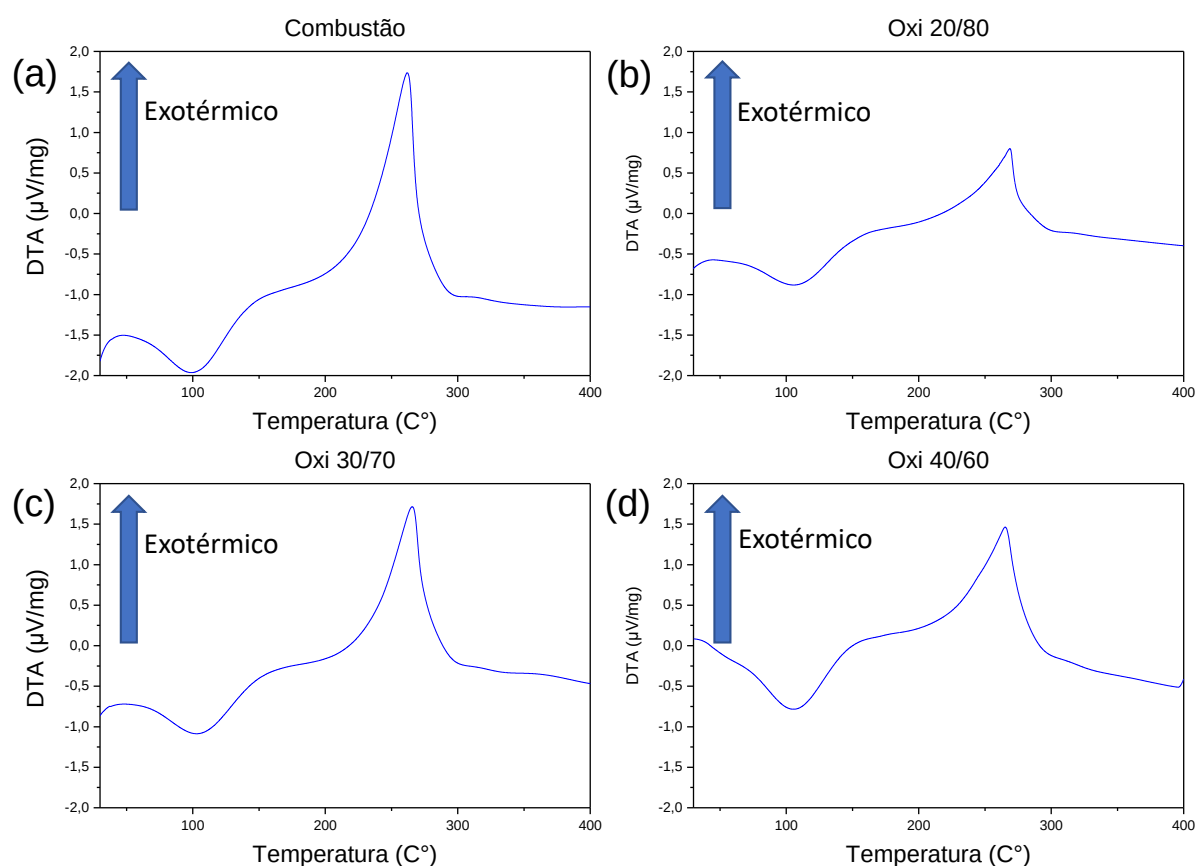
Tabela 5 – Temperaturas de ignição, máxima decomposição e *burn-out* da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.

Temperatura (°C)	Combustão	Oxi 20/80	Oxi 30/70	Oxi 40/60
Ignição	147	153	156	153
Máxima decomposição	261	266	265	262
<i>Burn-out</i>	298	290	288	290

Fonte: Autoria própria.

A Figura 15 apresenta as curvas DTA da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto. Assim como no item 4.1.2 é possível observar em todas as curvas DTA dois eventos, o primeiro ao redor de 100°C de natureza endotérmica, o qual é associado à vaporização da água contida no glicerol bruto, o segundo evento de maior intensidade está associado principalmente à queima do glicerol bruto exibindo uma natureza exotérmica.

Figura 15 - Curvas DTA do glicerol bruto em atmosferas (a) combustão; (b) oxi 20/80, (c) oxi 30/70 e (d) oxi 40/60 com razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autoria própria.

Analisando as curvas DTA da oxi-combustão do glicerol bruto, em uma atmosfera de 80% de CO₂ (Figura 15b) a intensidade do pico DTA se reduz significativamente quando comparado com a combustão e com as atmosferas de oxi-combustão. No entanto, conforme aumenta a concentração de O₂ (30% e 40%), observa-se um aumento da intensidade da curva DTA.

A elevada concentração do CO_2 na oxi-combustão pode provocar uma redução da difusão do combustível, dificultando assim a sua queima. Sabe-se que a difusividade do N_2 e do CO_2 aumentam proporcionalmente com a temperatura, porém a difusividade do N_2 é muito maior do que do CO_2 . Esse comportamento também foi observado no trabalho de Mortari *et al.*, (2020). Conforme Kops *et al.*, (2019) e Valdés *et al.*, (2016) a difusividade de voláteis é maior em atmosfera de N_2 que em atmosfera de CO_2 , um exemplo disso é que as difusividades do CH_4 e CO são maiores em atmosferas de combustão do que em atmosferas de oxi-combustão.

4.3 ÍNDICES DE QUEIMA

A Tabela 6 exhibe os valores dos índices de queima do glicerol bruto em atmosferas de combustão e oxi-combustão. O índice de ignição (D_i) do glicerol bruto em atmosfera de combustão demonstra uma ignição mais fácil, quando comparada às atmosferas de oxi-combustão estudadas. Na oxi-combustão do glicerol bruto, a oxi-combustão 40/60 é a atmosfera que apresenta a melhor ignição, isso por apresentar a menor concentração de CO_2 (60%), permitindo assim aumentar a difusividade do combustível na etapa inicial da queima. O índice de *burn-out* (D_f) indica que a combustão tem melhor desempenho de queima quando comparada às atmosferas de oxi-combustão 20/80 e 30/70, entretanto, a atmosfera de oxi-combustão 40/60 tem o melhor índice de *burn-out*, isso devido a maior disponibilidade de O_2 . Devido a difusividade do combustível em CO_2 é possível observar uma maior dificuldade para que entre em ignição, assim para que esses índices se aproximem dos apresentados em atmosfera de combustão com ar sintético, seria necessárias maiores concentrações de O_2 .

O índice de inflamabilidade (C) indica que a combustão do glicerol bruto tem uma queima mais estável comparada com as atmosferas de oxi-combustão de 20/80 e 30/70, e apenas a oxi-combustão de 40/60 tem o índice de inflamabilidade semelhante ao da combustão. Os valores do índice de inflamabilidade para a oxi-combustão do glicerol em atmosferas de 20/80 e 30/70 apresentariam uma queima menos estável.

Tabela 6 – Índices de queima do glicerol em atmosferas de combustão e oxi-combustão.

	Com	Oxi 20/80	Oxi 30/70	Oxi 40/60
D_i (%/min ³)	6,48E-02	5,73E-02	5,91E-02	6,19E-02
D_f (%/min ⁴)	1,60E-03	1,44E-03	1,56E-03	1,62E-03
C (%/K ² . min)	1,14E-04	1,09E-04	1,13E-04	1,14E-04
S (%/K ³ . min ²)	3,72E-07	3,29E-07	5,58E-07	4,92E-07

Fonte: Autoria própria.

O índice de combustão indica que a queima do glicerol em atmosfera de oxi-combustão 20/80 apresenta o pior desempenho, no entanto em atmosferas de oxi-combustão 30/70 e 40/60 exibem índices maiores que a própria atmosfera de combustão. Entre as atmosferas de oxi-combustão, o maior índice de combustão foi obtido com uma concentração de O_2 de 30%. A oxi-combustão do glicerol bruto em elevadas concentrações de O_2 (40%) demonstra uma leve redução do valor do índice de combustão, porém ainda superior à atmosfera de combustão. A redução no índice de combustão conforme incrementa a quantidade de O_2 , pode ser entendido que a reação já atingiu a máxima de proporção de comburente/combustível para que ocorra a queima.

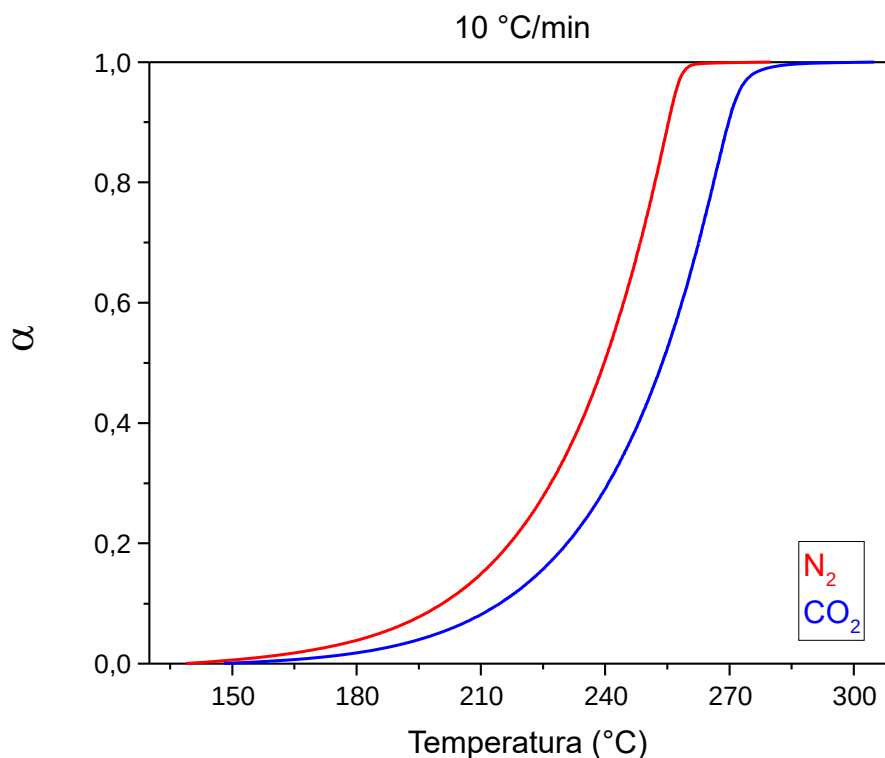
No caso da queima do glicerol bruto, a redução ou aumento do índice de combustão está associado com o intervalo entre as temperaturas de ignição e burn-out. O valor do índice de combustão é inversamente proporcional ao intervalo entre as temperaturas de ignição e *burn-out*. Uma redução desse intervalo entre as temperaturas de ignição e burn-out é observado especificamente nas atmosferas de oxi-combustão 30/70 e 40/60.

4.4 ANÁLISE CINÉTICA

4.4.1 Decomposição térmica em atmosfera de N_2 e CO_2

A análise cinética da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 , foi realizada considerando apenas os intervalos entre temperaturas onset e offset. A Figura 16 exhibe o comportamento da conversão da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas em atmosferas de N_2 e CO_2 considerando uma razão de aquecimento de $10^\circ C/min$. As curvas da conversão demonstram que o glicerol bruto se decompõe com mais facilidade em atmosfera de N_2 pois a conversão é finalizada em uma temperatura menor quando comparada a atmosfera de CO_2 .

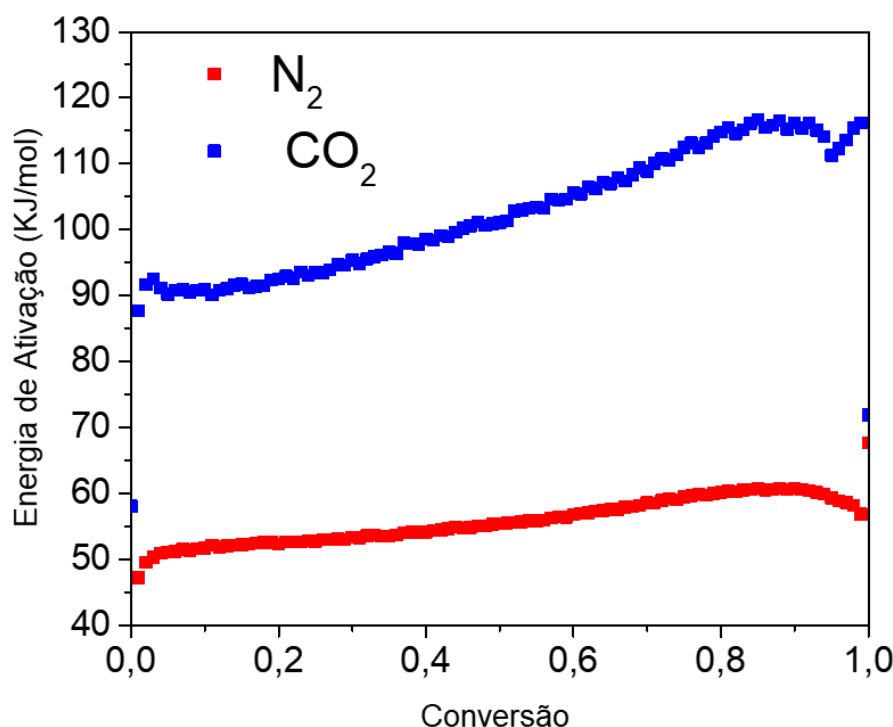
Figura 16 - Conversão do glicerol bruto em função da temperatura em atmosferas inertes de N_2 (100%) e CO_2 (100%) com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 apresenta os perfis da energia de ativação em função da conversão para a decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 . Nota-se uma grande diferença entre as faixas de energia de ativação. Em atmosfera de CO_2 acaba precisando de uma energia de ativação muito maior do que em atmosfera de N_2 . Observa-se a energia de ativação para atmosfera de CO_2 tem um aumento progressivo da energia de ativação em função da conversão, já em atmosfera de N_2 a energia de ativação é consideravelmente menor. No entanto também se nota um aumento da energia de ativação, isso também pôde ser observado no estudo de Castelló *et al.*, (2011), onde explicaram que na decomposição térmica do glicerol bruto em atmosfera de N_2 existem reações químicas que competem com a volatilização do glicerol.

Figura 17 - Energia de ativação da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas inertes de N_2 (100%) e CO_2 (100%).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 exibe os valores de energia de ativação média para a decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 . O valor médio foi calculado considerando o intervalo de conversão entre 0,1 e 0,9. À primeira vista é possível notar que a energia de ativação requerida para a decomposição térmica do glicerol bruto em atmosfera de CO_2 é significativamente maior (quase o dobro) quando comparada à atmosfera de N_2 . Dou *et al.*, (2009) analisaram o comportamento cinético do glicerol cru e do glicerol puro em atmosfera de N_2 , obtendo experimentalmente valores de energia de ativação de 46,43kJ/mol para o glicerol cru, sendo um valor próximo ao obtido nesse estudo. Almazrouei *et al.*, (2017), estudaram a cinética do glicerol puro em atmosfera inerte (N_2) utilizando alguns métodos para calcular a energia de ativação, sendo que nos métodos Coats-Redfern e Ingraham-Marrier obtiveram valores de energia de ativação para a decomposição térmica do glicerol de 62,4kJ/mol e 53,19kJ/mol respectivamente, assemelhando-se com a energia de ativação média encontrada no presente trabalho. Finalmente, não foram encontrados estudos sobre a decomposição térmica do glicerol em atmosfera de CO_2 usando termogravimetria para realizar as devidas comparações.

Tabela 7 - Energia de ativação média da decomposição térmica do glicerol bruto em atmosferas de N_2 e CO_2 .

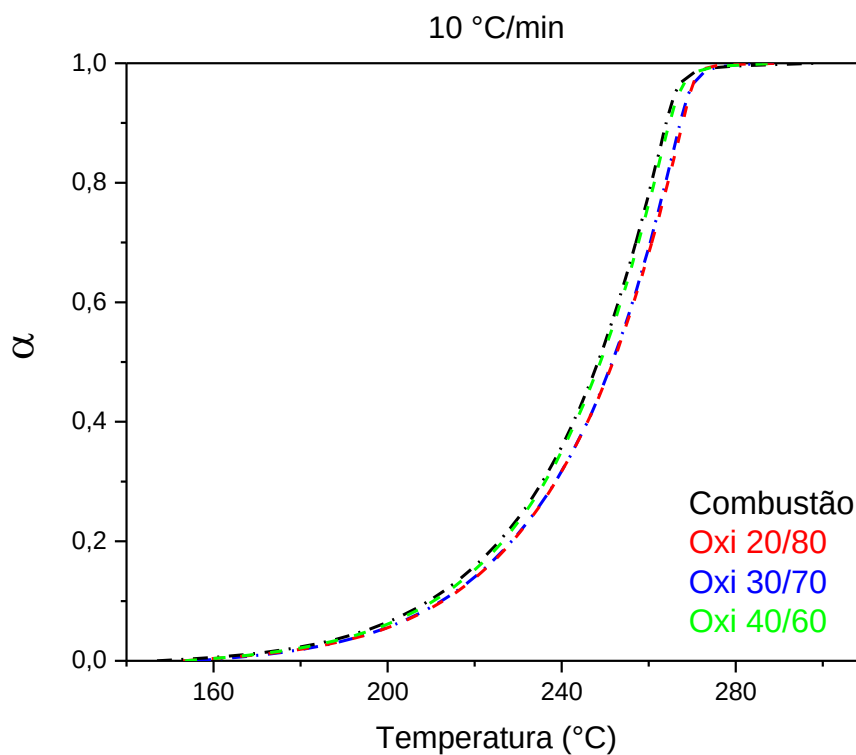
	N_2	CO_2
Ea (kJ/mol)	55,8	102,5

Fonte: Autoria própria.

4.4.2 Combustão e oxi-combustão

A análise cinética da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto foi realizada considerando apenas os intervalos entre as temperaturas de ignição e *burn-out*, relacionado ao segundo evento de decomposição térmica. Na Figura 18 é possível observar uma semelhança entre as conversões da combustão e as atmosferas de oxi-combustão. A combustão e a oxi-combustão 40/60, exibem comportamentos muito semelhantes, da mesma forma que as atmosferas de oxi-combustão 20/80 e 30/70.

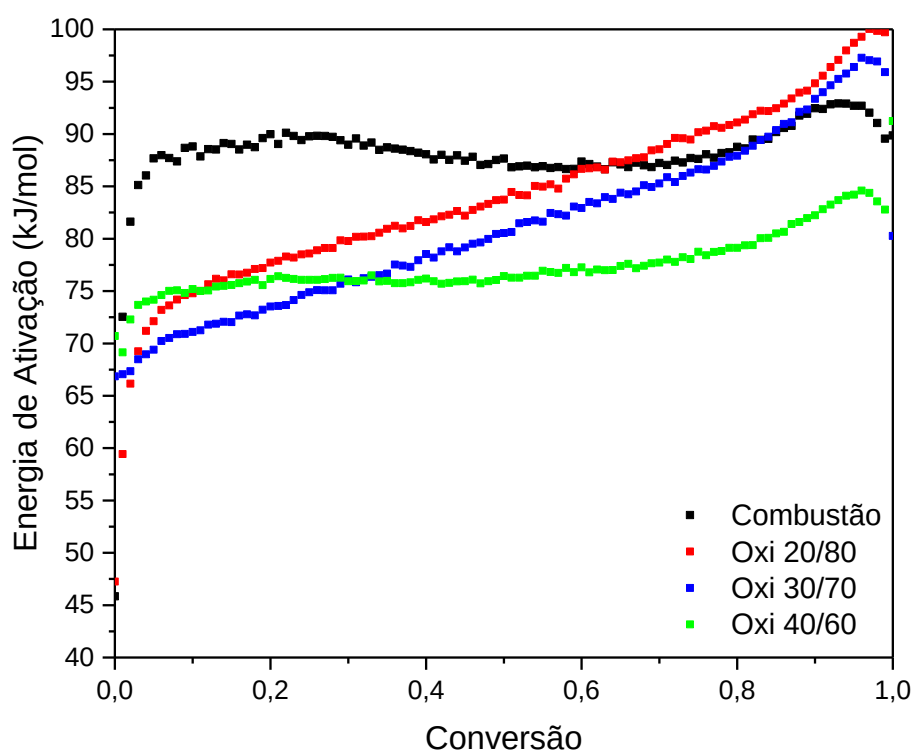
Figura 18 – Conversão do glicerol bruto em função da temperatura em atmosferas de combustão e oxi-combustão com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 apresenta a energia de ativação em função da conversão do glicerol bruto nas atmosferas de combustão e oxi-combustão. O aumento da concentração de O_2 na oxi-combustão reduz os valores de energia de ativação. Os perfis da energia de ativação para as atmosferas de oxi-combustão de 20/80 e 30/70 se comportam de forma semelhante, porém a oxi-combustão de 40/60 tem um comportamento ou tendência parecida com a combustão.

Figura 19 - Energia de ativação da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 exibe a energia de ativação média para a combustão e oxi-combustão do glicerol bruto. O valor médio da energia de ativação foi calculado considerando o intervalo de conversão de 0,1 a 0,9. De forma geral, observar-se que as atmosferas de oxi-combustão estudadas têm os menores valores de energia de ativação média. Conforme aumenta a concentração de O_2 o valor da energia de ativação média diminui. O menor valor de energia de ativação média foi obtido na atmosfera de oxi-combustão de 40/60. Na Tabela 8 pode-se observar que a oxi-combustão 20/80 tem uma energia de ativação menor que a combustão, sendo necessário menos energia. Como apontado por Cruz e Crnkovic, (2016) a energia de ativação é menor em atmosfera de oxi-combustão comparado a combustão

Tabela 8 – Energia de ativação média da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto.

	Com	Oxi 20/80	Oxi 30/70	Oxi 40/60
Ea (kJ/mol)	88,4	83,4	79,9	73,3

Fonte: Autoria própria.

Na literatura há alguns trabalhos com valores de energia de ativação para o glicerol em condições de combustão. Dou *et al.*, (2009) reportaram um valor médio da energia de ativação do glicerol puro sendo 68,96 kJ/mol. No trabalho de Crnkovic *et al.*, (2012) determinaram o valor médio da energia de ativação sendo 61,7 kJ/mol. Yuan *et al.*, (2016) apresentaram os valores da energia de ativação do glicerol no intervalo de 54,7 a 77,7 kJ/mol, sendo o valor médio de 66,2 kJ/mol. A diferença entre os valores de energia de ativação reportados na literatura é devido à composição química da matéria prima e as condições de processo usadas na produção do biodiesel.

A Tabela 9 exibe a diferença entre os valores da energia de ativação da combustão e os da oxi-combustão do glicerol bruto em atmosferas de combustão e oxi-combustão, considerando os intervalos de conversão entre 0,1 e 0,9. A diferença com os valores negativos representa a necessidade de uma maior energia de ativação na oxi-combustão. Observa-se que em uma baixa conversão é necessária uma menor energia de ativação. Na oxi-combustão 20/80, a partir da conversão de 0,7 é necessária uma maior energia de ativação quando comparado a combustão. Isso pode representar alguma dificuldade ou instabilidade na etapa final de queima do glicerol bruto, provocada pela elevada concentração de CO₂ derivada da própria queima do glicerol e da própria atmosfera de oxi-combustão. O aumento na concentração de O₂ promove um aumento na diferença da energia de ativação, assim na oxi-combustão de 30/70, quando se atinge uma conversão de 0,8 torna-se necessário uma maior energia de ativação quando comparado à combustão.

Tabela 9 – Comportamento da energia de ativação da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto em função da conversão.

Conversão	Combustão	Oxi 20/80	Diferença	Oxi 30/70	Diferença	Oxi 40/60	Diferença
0,1	88,8	74,5	14,3	71,1	17,7	75,2	13,6
0,2	90,0	77,4	12,6	73,5	16,5	76,2	13,8
0,3	88,9	79,5	9,4	76,1	12,8	75,9	13,0
0,4	88,1	81,2	6,9	78,5	9,5	76,2	11,9
0,5	87,6	83,4	4,2	80,5	7,1	76,4	11,2
0,6	87,4	86,3	1,1	82,9	4,4	77,3	10,1
0,7	87,2	88,2	-1,0	85,3	2,0	77,7	9,5
0,8	88,8	90,7	-1,9	87,9	0,9	79,1	9,7
0,9	92,5	94,5	-2,0	93,4	-0,9	82,2	10,2

Fonte: Autoria própria.

4.5 BALANÇO DE ENERGIA

A Tabela 10 exibe um balanço entre a energia consumida (EC) e energia gerada (EG) para realizar a oxi-combustão do glicerol bruto. Neste trabalho foram consideradas duas formas de obtenção do O₂, a primeira considera uma operação de adsorção usada no trabalho de Banaszkiwicz e Chorowski, (2018), onde a pureza obtida foi de 94% e um consumo específico de 3,21 MJ/kg. A segunda considera uma operação de criogenização usado por Nemitallah *et al.*, (2019) obtendo O₂ ao 95% de pureza e um consumo específico de 0,86 MJ/kg.

Para determinar a energia consumida foi usada a quantidade necessária de O₂ para queimar de forma completa em condição estequiométrica 100kg de glicerol bruto. Multiplicando a quantidade de O₂ pelo consumo específico de energia da tecnologia de obtenção de O₂, se obtém o valor total de energia consumida, sendo de 313,66 MJ para a operação de adsorção e de 84,40 MJ para a operação de criogenização.

Tabela 10 – Balanço de energia na oxi-combustão do glicerol bruto.

	Banaszkiwicz et al., (2018)	Nemitallah et al., (2019)
Pureza (%)	94	95
Consumo específico (MJ/kg)	3,21	0,86
Consumo total (MJ)	313,66	84,40
EG/EC	4,85	18,01

Fonte: Autoria própria.

Considerando os 100 kg de glicerol bruto e usando o valor de PCI determinou-se a energia gerada no processo de oxi-combustão sendo igual a 1520 MJ. O fator entre a energia gerada e consumida (EG/EC) indica que mesmo usando tecnologias que consomem uma maior quantidade de energia para obtenção do O₂, a energia gerada pela queima do glicerol na oxi-combustão é significativamente maior. As diversas tecnologias para obtenção do O₂ exibem consumos de energia específicos, a diferença está principalmente na quantidade produzida e os custos envolvidos, os quais não foram considerados nesta análise. A obtenção de O₂ por criogenização utiliza menos energia, quando comparada ao processo de adsorção.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da análise térmica da combustão e oxi-combustão do glicerol bruto demonstraram que os parâmetros estudados tais como temperatura de ignição e burn-out exibem diferenças.

Os índices de ignição, burn-out e inflamabilidade para a oxi-combustão demonstraram menores valores quando comparado a combustão em ar sintético, o índice de combustão em atmosfera de oxi-combustão de 30/70 e 40/60 exibiram valores superiores ao da combustão, sendo a oxi-combustão de 30/70 a condição com o maior valor do índice de combustão. No entanto, a oxi-combustão de 20/80 exibe menores valores em todos os índices, demonstrando uma dificuldade operacional ao se utilizar uma mesma concentração de O_2 que a combustão.

Com uma menor energia de ativação da oxi-combustão seria possível realizar a queima do glicerol bruto em uma atmosfera de oxi-combustão de 30/70 pelo fato de requerer uma menor quantidade de O_2 . Comprovando a possibilidade técnica da queima do glicerol bruto em atmosfera de oxi-combustão para a geração de energia e a sua subsequente captura de carbono.

Uma oxi-combustão com concentração de O_2 próxima da combustão, significaria um menor custo de operação, além disso, um maior uso de CO_2 reciclado, dessa forma se obteria um gás de exaustão com uma elevada concentração de CO_2 .

A análise cinética demonstrou que um aumento na concentração de O_2 reduz significativamente o valor da energia de ativação, no entanto, esta condição deve ser avaliada cuidadosamente pois um maior consumo de O_2 puro na oxi-combustão pode ter algum efeito nos custos de operação na geração de energia.

Em função do balanço energético a energia gerada na oxi-combustão do glicerol sempre será superior a energia necessária para a separação de O_2 .

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Um estudo das emissões derivadas da oxi-combustão do glicerol em diferentes condições é necessário.
- São necessários mais estudos da oxi-combustão do glicerol em escala de bancada.

REFERÊNCIAS

- ABDELAAL, M.; EL-RIEDY, M.; EL-NAHAS, A. M.; EL-WAHSH, F. R. Characteristics and flame appearance of oxy-fuel combustion using flue gas recirculation. **Fuel**, [s. l.], v. 297, p. 120775, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120775>. Acesso em: 22 Ago. 2021.
- AICH, S.; NANDI, B. K.; BHATTACHARYA, S. Utilization of sal leaves and sal leaves char to improve the combustion performance of reject coal. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [s. l.], v. 41, n. 19, p. 2299–2312, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1555632>. Acesso em: 3 Nov. 2021.
- ALMAZROUEI, M.; JANAJREH, I. Glycerol Conversion: Chemical Kinetic Analysis and High Fidelity Solar Gasification. *In*: 2017 INTERNATIONAL RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY CONFERENCE (IRSEC), 2017, Abu Dhabi. **Anais [...]**. Abu Dhabi: Masdar Institute, 2017. p. 1–6. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2017.8477280>. Acesso em: 3 Jul. 2019.
- ALMAZROUEI, M.; SAMAD, T. El; JANAJREH, I. Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 142, p. 1699–1705, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.552>. Acesso em: 31 Jul. 2021.
- ANGELONI, M.; REMACHA, P.; MARTÍNEZ, A.; BALLESTER, J. Experimental investigation of the combustion of crude glycerol droplets. **Fuel**, [s. l.], v. 184, p. 889–895, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.045>. Acesso em: 27 Jul. 2021.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 295, p. 119–130, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccej.2016.03.012>. Acessado em: 25 Set. 2018.
- BABIŃSKI, P.; ŁABOJKO, G.; KOTYCZKA-MORAŃSKA, M.; ŚCIAŻKO, M. Thermochemical Acta Kinetics of pressurized oxy-combustion of coal chars. **Thermochemical Acta**, [s. l.], v. 682, n. June, p. 178417, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178417>. Acesso em: 17 Dez. 2019
- BABINSKI, P.; SCIAZKO, M.; KSEPKO, E. Limitation of thermogravimetry for oxy-combustion analysis of coal chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 713–725, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-017-6782-6>. Acesso em: 17 Dez: 2019.
- BANASZKIEWICZ, T.; CHOROWSKI, M. Energy Consumption of Air-Separation Adsorption Methods. **Entropy**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 232, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/e20040232>. Acesso em: 25 Out. 2021.

BARTOCCI, P.; ANCA-COUCÉ, A.; SLOPIECKA, K.; NEFKENS, S.; EVIC, N.; RETSCHITZEGGER, S. Pyrolysis of pellets made with biomass and glycerol : Kinetic analysis and evolved gas analysis. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 97, n. 2017, p. 11–19, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.12.004>. Acesso 8 Out. 2019.

BASAIHAGARI, A.; PANDA, S.; GARDAS, R. L. Effect of Ethylene, Diethylene, and Triethylene Glycols and Glycerol on the Physicochemical Properties and Phase Behavior of Benzyltrimethyl and Benzyltributylammonium Chloride Based Deep Eutectic Solvents at 283.15–343.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s. l.], v. 63, n. 7, p. 2613–2627, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00213>. Acesso em: 23 Nov. 2021

BASTOS, D. E. N. **Crude Glycerol Valorization**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Instituto Superior Técnico Lisboa, Lisboa, Portugal, 2019. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/departamentos/decivil/dissertacao/1972678479054927>. Acesso em: 23 Nov. 2021.

BEN-MANOSUR, R.; AHMED, P.; HABIB, M. A. Simulation of oxy-fuel combustion of heavy oil fuel in a model furnace. **Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME**, [s. l.], v. 137, n. 3, p. 1–12, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.4029007>. Acesso em: 22 Ago. 2021.

BOHON, M. D.; METZGER, B. A.; LINAK, W. P.; KING, C. J.; ROBERTS, W. L. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 2717–2724, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.154>. Acesso em: 18 Mar. 2019.

BRASIL. Lei 9.478 de 6 de agosto de 1997. **Art. 1º Estabelecer como de interesse da Política Energética Nacional a redução do percentual de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil de 13% (treze por cento) para 10% (dez por cento), na vigência do 82º Leilão de Biodiesel (L82)**. Brasília, [2021]. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=13/09/2021&jornal=515&pagina=2>. Acesso em: 3 Fev. 2022.

BURATTI, C.; BARBANERA, M.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis of the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 186, p. 154–162, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.041>. Acesso em: 28 Jun. 2021.

CADAVEZ, C. C.; DE SOUZA-SANTOS, M. L. Efficiency of a power generation alternative regarding the composition of feeding biomass-glycerol slurry; theoretical assessment.

Energy, [s. l.], v. 214, p. 118967, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118967>. Acesso em: 15 Mai. 2021

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A. G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 105, n. 3, p. 737–746, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1730-3>.

Acesso em: 8 Mai. 2019.

CHEN, G. B.; LI, J. W.; LIN, H. T.; WU, F. H.; CHAO, Y. C. A study of the production and combustion characteristics of pyrolytic oil from sewage sludge using the taguchi method.

Energies, [s. l.], v. 11, n. 9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en11092260>.

Acesso em: 3 Nov. 2021.

CIRIMINNA, R.; PINA, C. Della; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>. Acesso em: 12 Ago.

2019.

CORDOBA, A. Y. M. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em:

doi.org/10.11606/T.18.2011.tde-21122011-191948. Acesso em: 1 Mar. 2019.

CORNEJO, A.; BARRIO, I.; CAMPOY, M.; LÁZARO, J.; NAVARRETE, B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 79, n. November 2016, p. 1400–1413, 2017.

Reviews, [s. l.], v. 79, n. November 2016, p. 1400–1413, 2017.

CORONADO, C. R.; CARVALHO, J. A.; QUISPE, C. A.; SOTOMONTE, C. R. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 97–104, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/113558>. Acesso em: 19 Set. 2018.

Acesso em: 19 Set. 2018.

CRNKOVIC, P. M.; KOCH, C.; ÁVILLA, I.; MORTARI, D. A.; CORDOBA, A. M.; DOS SANTOS, A. M. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. [s. l.], v. 4, p. 8–16, 2012. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.013>. Acesso em: 6 Mar. 2018.

CRUZ, G.; CRNKOVIC, P. M. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 123, n. 2, p. 1003–1011, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4908-2>.

Acesso em: 14 Jan. 2021.

DEMAMAN ORO, C. E.; BONATO, M.; OLIVEIRA, J. V.; TRES, M. V.; MIGNONI, M. L.; DALLAGO, R. M. A new approach for salts removal from crude glycerin coming from industrial biodiesel production unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102883, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102883>. Acesso em: 7 Mar. 2019.

DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 9, p. 2613–2620, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.037>. Acesso em: 8 Out. 2019.

DOUVARTZIDES, S. L.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N.; GOULA, M. A. Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. **Energies**, [s. l.], v. 12, n. 5, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en12050809>. Acesso em: 3 Dez. 2021.

EATON, S. J.; WALLACE, T. T.; SARNACKI, B. G.; ADAMS, T. L.; KIMBALL, R. W.; HENRY, J. A.; HARAKAS, G. N. Combustion and emissions of a glycerol-biodiesel emulsion fuel in a medium-speed engine. **Journal of Marine Engineering and Technology**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 102–111, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1507429>. Acesso em: 11 Jan. 2021.

EUROPEAN COMMISSION. **State of the Art on Alternative Fuels Transport Systems in the European Union - Update 2020**. [S. l.: s. n.], 2020. 2020. Disponível em: <https://data.europa.eu/doi/10.2771/29117>. Acesso em: 3 Dez. 2021.

FARIA, I. D.; PEIXOTO, M.; MORAIS, P.; de SOUZA, R. B. L. A Utilização de Óleo Vegetal Refinado como Combustível - Aspectos Legais, Técnicos, Econômicos, Ambientais e Tributários. **Centro de Estudos da Consultoria do Senado**, [s. l.], p. 64, 2010. Disponível em: <http://www12.senado.gov.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/>. Acesso em: 10 Ago. 2020.

GIBSON, I.; SLIM, C. J.; ZHENG, Y.; SCOTT, S. A.; DAVIDSON, J. F.; HAYHURST, A. N. The continuous combustion of glycerol in a fluidised bed. **Combustion and Flame**, [s. l.], v. 200, p. 60–68, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.10.021>. Acesso em: 11 Jan. 2021.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 4551–4556, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.001>. Acesso em: 25 Set. 2018.

HARON, R.; MAT, R.; AMRAN, T.; ABDULLAH, T.; RAHMAN, R. A. Overview on utilization of biodiesel by-product for biohydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 314–324, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.160>. Acesso em: 5 Ago. 2019.

HE, Q. S.; MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Elsevier**, [s. l.], v. 71, p. 63-76, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>. Acesso em: 6 Mar. 2018.

IONASHIRO, M.; GIGANTE, A. CRISTINA; CAIRES, F. J. **Giolito**: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2ªed. Araraquarar: GIZ EDITORIAL, 2004.

IRFAN, M. F.; ARAMI-NIYA, A.; CHAKRABARTI, M. H.; WAN DAUD, W. M. A.; USMAN, M. R. Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N₂/O₂) and different oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres. **Energy**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 665–672, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.032>. Acesso em: 25 Jan. 2021.

JIA, G. Combustion Characteristics and Kinetic Analysis of Biomass Pellet Fuel Using Thermogravimetric Analysis. **Processes**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 868, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr9050868>. Acesso em: 31 Jul. 2021.

JIANG, L.; AGRAWAL, A. K. Combustion of straight glycerol with/without methane using a fuel-flexible, low-emissions burner. **Fuel**, [s. l.], v. 136, p. 177–184, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.027>. Acesso em: 25 Fev. 2018.

KARP, S. G.; MEDINA, J. D. C.; LETTI, L. A. J.; WOICIECHOWSKI, A. L.; DE CARVALHO, J. C.; SCHMITT, C. C.; DE OLIVEIRA PENHA, R.; KUMLEHN, G. S.; SOCCOL, C. R. Bioeconomy and biofuels: the case of sugarcane ethanol in Brazil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 899–912, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbb.2195>. Acesso em: 12 Dez. 2021.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 58, p. 36–59, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>. Acesso em: 22 Mar. 2019.

KOPS, R. B.; PEREIRA, F. M.; RABAÇAL, M.; COSTA, M. Effect of steam on the single particle ignition of solid fuels in a drop tube furnace under air and simulated oxy-fuel conditions. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 2977–2985, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.091>. Acesso em: 11 Jan. 2022.

KUAN, Y.-H.; WU, F.-H.; CHEN, G.-B.; LIN, H.-T.; LIN, T.-H. Study of the combustion characteristics of sewage sludge pyrolysis oil, heavy fuel oil, and their blends. **Energy**, [s. l.], v. 201, p. 117559, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117559>. Acesso em: 3 Nov. 2021.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol.

Renewable Energy, [s. l.], v. 45, p. 138–145, 2012. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.032>. Acesso em: 4 Mar. 2019.

LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARLESLEY, E. L.; VAN ECKEREN, P.; BURLETT, D. J. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014).

Pure and Applied Chemistry, [s. l.], v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609>. Acesso em: 27 Out. 2020.

LI, X. G.; LV, Y.; MA, B. G.; JIAN, S. W.; TAN, H. B. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 20, p. 9783–9787, 2011. Disponível em:

[10.1016/j.biortech.2011.07.117](http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.117). Acesso em: 21 Jan. 2022.

LU, J.-J.; CHEN, W.-H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, [s. l.], v. 160, n. 2015, p. 49–57, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.026>.

Acesso em: 9 Jun. 2021.

MORTARI, D. A.; PEREIRA, F. M.; CRNKOVIC, P. M. Experimental investigation of the carbon dioxide effect on the devolatilization and combustion of a coal and sugarcane bagasse. **Energy**, [s. l.], v. 204, p. 117824, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117824>. Acesso em: 6 Set. 2021.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**. Rio de Janeiro: Springer, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-59375-3>. Acesso em: 20 Ago. 2018.

MUELAS, A.; REMACHA, P.; PINA, A.; BARROSO, J.; SOBRINO, A.; ARANDA, D.; BAYARRI, N.; ESTÉVEZ, C.; BALLESTER, J. Combustion of crude glycerol and its blends with acetals. **Experimental Thermal and Fluid Science**, [s. l.], v. 114, n. February, p. 110076, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2020.110076>. Acesso em: 13 Fev. 2020.

NDA-UMAR, U.; RAMLI, I.; TAUFIQ-YAP, Y.; MUHAMAD, E. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 15, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.3390/catal9010015>. Acesso em: 21 Mar. 2019.

NEMITALLAH, M. A.; HABIB, M. A.; BADR, H. M. **Oxyfuel Combustion for Clean Energy Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2019. 2019. (Green Energy and Technology). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-10588-4>. Acesso em: 3 Out. 2020.

OECD-FAO. **Agricultural Out-look**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/sites/3aeb7be3-en/index.html?itemId=/content/component/3aeb7be3-en>. Acesso em: 19 abr. 2021.

PAZ, M. R. **Simulação Numérica da Combustão do Glicerol**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/87301>. Acesso em: 25 Set. 2018.

PENG, W.; LIU, Z.; MOTAHARI-NEZHAD, M.; BANISAEED, M.; SHAHRAKI, S.; BEHESHTI, M. A detailed study of oxy-fuel combustion of biomass in a circulating fluidized bed (CFB) combustor: Evaluation of catalytic performance of metal nanoparticles (Al, Ni) for combustion efficiency improvement. **Energy**, [s. l.], v. 109, p. 1139–1147, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.130>. Acesso em: 7 Jan. 2020.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 88, n. February, p. 109–122, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>. Acesso em: 27 Set. 2018.

PRESCIUTTI, A.; ASDRUBALI, F.; BALDINELLI, G.; ROTILI, A.; MALAVASI, M.; DI SALVIA, G. Energy and exergy analysis of glycerol combustion in an innovative flameless power plant. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 3817–3824, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.022>. Acesso em: 19 Set. 2018.

PURICELLI, S.; CARDELLINI, G.; CASADEI, S.; FAEDO, D.; VAN DEN OEVER, A. E. M.; GROSSO, M. A review on biofuels for light-duty vehicles in Europe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 137, n. September 2020, p. 110398, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110398>. Acesso em: 3 Dez. 2021.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 27, p. 475–493, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>. Acesso em: 6 Mai. 2018.

RAJESH KUMAR, B.; SARAVANAN, S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 60, p. 84–115, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.085>. Acesso em: 3 Dez. 2021.

RIBEIRO, N. da S. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas carvão mineral-biomassa**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/149903>. Acesso: 10 Mar. 2020.

SERRANO, J. R.; MARTÍN, J.; GOMEZ-SORIANO, J.; RAGGI, R. Theoretical and experimental evaluation of the spark-ignition premixed oxy-fuel combustion concept for future CO₂ captive powerplants. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 244, p. 114498, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114498>. Acesso em: 22 Ago. 2021.

SETYAWAN, H. Y.; ZHU, M.; ZHANG, Z.; ZHANG, D. Ignition and combustion characteristics of single droplets of a crude glycerol in comparison with pure glycerol , petroleum diesel , biodiesel and ethanol. **Energy**, [s. l.], v. 113, p. 153–159, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.032>. Acesso em: 22 Dez. 2018.

SILVEIRA, D.; SERRA, J.; MONTEIRO, A.; ARAUJO, W.; LEAL-CARDOSO, J. H.; SALES, F.; CAVALCANTE, Á. Respiratory Physiology & Neurobiology Changes in rat respiratory system produced by exposure to exhaust gases of combustion of glycerol. **Respiratory Physiology & Neurobiology**, [s. l.], v. 242, n. March, p. 80–85, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resp.2017.04.001>. Acesso em: 8 Out. 2019.

SIVAMANI, S.; CHANDRASEKARAN, A. P.; BALAJI, M.; SHANMUGAPRAKASH, M.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; BASKAR, R. Evaluation of the potential of cassava-based residues for biofuels production. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 553–570, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9475-0>. Acesso em: 8 Jul. 2019.

STEINMETZ, S. A.; HERRINGTON, J. S.; WINTERROWD, C. K.; ROBERTS, W. L.; WENDT, J. O. L.; LINAK, W. P. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 2749–2757, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.07.050>. Acesso em: 14 Mar. 2019.

TREJDA, M.; STAWICKA, K.; ZIOLEK, M. New catalysts for biodiesel additives production. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 103, n. 3–4, p. 404–412, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.003>. Acesso em: 17 Dez. 2019.

VALDÉS, C. F.; MARRUGO, G.; CHEJNE, F.; ROMÁN, J. D.; MONTOYA, J. I. Effect of atmosphere reaction and heating rate on the devolatilization of a Colombian sub-bituminous coal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 121, p. 93–101, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.007>. Acesso em: 11 Jan. 2022

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 340–341, n. 90, p. 53–68, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1). Acesso em: 23 Nov. 2020.

WANG, Z.; LIU, M.; CHENG, X.; HE, Y.; HU, Y.; MA, C. Experimental study on oxy-fuel combustion of heavy oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 31, p. 20306–20315, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.105>. Acesso em: 27 Set. 2019.

WANG, C.; WANG, F.; YANG, Q.; LIANG, R. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 50–56, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.04.013>. Acesso em: 21 Jun. 2021.

WANG, S. J.; WU, F.; ZHANG, G.; ZHU, P.; WANG, Z. Y.; HUANG, C. J.; CHEN, S. T. Research on the combustion characteristics of anthracite and blended coal with composite catalysts. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 96–101, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.03.020>. Acesso em: 3 Nov. 2021.

WANG, Z.; XIONG, Y.; CHENG, X.; LIU, M. Experimental study on the flame propagation characteristics of heavy oil oxy-fuel combustion. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 1630–1640, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.011>. Acesso em: 22 Ago. 2021.

WEI, Q.; XIE, Q.; HUANG, Y.; DANG, J.; SUN, K.; YANG, Q.; WANG, J. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 645–650, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2012.08.009>. Acesso em: 3 Nov. 2021.

YANG, H.; LU, J.; ZHANG, H.; YUE, G.; GUO, Y. Coal ignition characteristics in CFB boiler. **Fuel**, [s. l.], v. 84, n. 14–15, p. 1849–1853, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.029>. Acesso em: 31 Jul. 2021.

YANG, S. I.; WU, M. S.; HSU, T. C. Experimental and numerical simulation study of oxycombustion of fast pyrolysis bio-oil from lignocellulosic biomass. **Energy**, [s. l.], v. 126, n. x, p. 854–867, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.084>. Acesso em: 1 Abr. 2021.

YOUNES, M.; JAMAL, A.; NIASS, T.; LEVASSEUR, A.; STALLMANN, O.; DI, G. Oil Heavy Residues Oxy-combustion with CO₂ Capture. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 114, n. November 2016, p. 505–521, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1193>. Acesso em: 29 Set. 2019.

YUAN, X.; LENG, L.; XIAO, Z.; LAI, C.; JIANG, L.; WANG, H.; LI, H. Pyrolysis and combustion kinetics of glycerol-in-diesel hybrid fuel using thermogravimetric analysis. **Fuel**, [s. l.], v. 182, p. 502–508, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.008>. Acesso em: 7 Mar. 2019.

ZABED, H. M.; AKTER, S.; YUN, J.; ZHANG, G.; AWAD, F. N.; QI, X.; SAHU, J. N. Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 105, n. June 2018, p. 105–128, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.048>. Acesso em: 3 Out. 2019.

ZHENG, C.; LIU, Z.; XIANG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; LUO, C.; ZHAO, Y. Fundamental and Technical Challenges for a Compatible Design Scheme of Oxyfuel Combustion Technology. **Engineering**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 139–149, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.15302/J-ENG-2015008>. Acesso em: 26 Jul. 2021.